

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 185
N° DE SÉRIE : 111
A.O. C.N.R.S. : 9870

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES
U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Maurice LARVOR

Étude par spectrométrie infrarouge à haute résolution
des bandes induites dans le gaz chlorhydrique pur et
mélangé à des gaz perturbateurs.

Soutenue le 10 Mai 1974 devant la Commission d'Examen

M. S. ROBIN	Professeur à l'Université de Rennes	Président
M. P. BARCHEWITZ	Professeur à l'Université de Paris VI	} Examineurs
M. L. GALATRY	Professeur à l'Université de Besançon	
M. D. ROBERT	Professeur à l'Université de Besançon	
M. C. HAEUSLER	Professeur à l'Université de Rennes	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0001

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 185
N° DE SÉRIE : 111
A.O. C.N.R.S. : 9870

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Maurice LARVOR

Étude par spectrométrie infrarouge à haute résolution
des bandes induites dans le gaz chlorhydrique pur et
mélangé à des gaz perturbateurs.

Soutenue le 10 Mai 1974 devant la Commission d'Examen

M. S. ROBIN	Professeur à l'Université de Rennes	Président
M. P. BARCHEWITZ	Professeur à l'Université de Paris VI	} Examineurs
M. L. GALATRY	Professeur à l'Université de Besançon	
M. D. ROBERT	Professeur à l'Université de Besançon	
M. C. HAEUSLER	Professeur à l'Université de Rennes	



UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOT Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire de l'Université de RENNES sous la direction de Monsieur le Professeur HAEUSLER. Je le prie de trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et les conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur le Professeur ROBIN d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

La partie expérimentale de ce travail et en particulier le montage du spectromètre SISAM a pu être menée à bien grâce à la collaboration du Laboratoire d'Infrarouge de l'Université de PARIS VI, où j'ai effectué un stage très fructueux. Je prie Monsieur le Professeur BARCHEWITZ, directeur de ce Laboratoire, qui a bien voulu faire partie de ce jury, d'accepter mes remerciements respectueux.

Je remercie aussi vivement Messieurs les Professeurs GALATRY et ROBERT de l'Université de BESANÇON, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les conseils qu'ils ont bien voulu me donner.

Je désire également associer à ces remerciements, Monsieur HOUDEAU, assistant, pour l'aide amicale qu'il m'a toujours apportée. Je ne saurais oublier Madame HAMON, secrétaire, et Monsieur KATAN, technicien, pour leur participation à ce travail.

INTRODUCTION

Plusieurs études ont déjà été consacrées aux spectres induits dans HCl pur ou mélangé à divers gaz dont, particulièrement, celle de H. VU (1) qui envisageait l'existence de complexes moléculaires hétérogènes. Toutefois c'est D.H. RANK (2) qui a mis en évidence des bandes induites à basse pression dans HCl pur ou mélangé à des gaz rares, d'abord à température ambiante (2), puis à basse température (3,4). Cet auteur a alors émis l'hypothèse que ces bandes étaient attribuables à des dimères de HCl et à des complexes moléculaires HCl-Ar, HCl-Kr et HCl-Xe. Ultérieurement S. BRATOZ (5,6) a effectué une étude théorique des complexes moléculaires relatifs aux mélanges hydracide -gaz perturbateur. M.R. ATWOOD (7,8) a étudié à moyenne résolution et basse température les bandes induites dans les hydracides. Les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs cités étaient toutefois insuffisants pour conclure définitivement à l'existence de complexes moléculaires.

L'objet de ce travail est d'étudier à très haute résolution et basse température les bandes induites dans le HCl pur ou mélangé à divers gaz perturbateurs et d'en déterminer l'origine. L'étude de la structure fine de ces bandes implique que les pressions des gaz soient basses et, comme, de plus, ces bandes sont de très faible intensité, il est nécessaire d'utiliser un spectromètre de grande luminosité et des chemins absorbants assez longs : c'est pourquoi nous avons effectué le montage d'un spectromètre de type SISAM qui s'est révélé bien adapté à ce type de mesures, et que nous avons réalisé une cuve basse température. L'étude des spectres enregistrés nous a permis de confirmer l'existence

des dimères $(\text{HCl})_2$, et des complexes moléculaires HCl-DCl , HCl-HBr , HCl-DBr , HCl-HI , HCl-Ar , HCl-Kr et HCl-Xe et de proposer pour la plupart d'entre eux des configurations d'équilibre. Les calculs effectués à partir de l'énergie d'interaction entre deux molécules nous ont permis de confirmer et de préciser ces configurations et de calculer les positions de ces bandes induites. Les positions calculées sont en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les résultats de RANK (4) et ATWOOD (8) ont montré que les bandes induites enregistrées entre les raies rovibrationnelles des hydracides étaient d'intensité extrêmement faible par rapport à ces raies, ce qui nécessite l'emploi de chemins absorbants assez longs. Ceci entraîne en particulier une absorption non négligeable entre les raies rovibrationnelles, due aux pieds de celles-ci.

L'observation de structures fines dans les bandes induites rend nécessaire la mise en oeuvre d'un spectromètre de très haute résolution et de grande luminosité : c'est pourquoi un spectromètre interférentiel de type SISAM a été choisi pour mener à bien nos mesures. Comme, de plus, la température joue un rôle important sur l'intensité des bandes induites, nous avons dû réaliser une cuve d'absorption basse température compatible avec les gaz étudiés.

I - LE SISAM

Le SISAM a été conçu et mis au point par P. CONNES (9); ultérieurement des études ont été réalisées, en particulier, par G. GRANER (12) J. VERGES (11) et J. DUPRE (12,13).

1.1 - Principe du SISAM

Le principe du SISAM se déduit de celui de l'interféromètre de MICHELSON en remplaçant les deux miroirs par deux disperseurs. Dans le cas qui nous intéresse, ceux-ci sont deux réseaux plans rectangulaires type "échelle" de pouvoir de résolution théorique $\mathcal{R}_0$. Ils sont montés de telle sorte que leurs dispersions soient de sens opposés. Nous indiquons sur la *figure 1* le schéma de principe du SISAM.

La source éclairant l'interféromètre étant considérée comme ponctuelle, les deux réseaux étant réglés de telle sorte que les faisceaux diffractés correspondant à la radiation de fréquence σ_0 reviennent sur les faisceaux incidents, lorsque l'on fait varier la différence de marche δ entre les deux bras de l'interféromètre linéairement en fonction du temps ($\delta=vt$), le flux lumineux Φ à la sortie est :

$$\Phi = \frac{1}{2} \Phi_0 \left[1 + H(\sigma - \sigma_0) \cos (2\pi \sigma_0 vt) \right]$$

Φ_0 est le flux incident

Le flux Φ présente donc deux composantes, l'une constante, l'autre modulée à la fréquence $F=v\sigma_0$ et dont l'amplitude de modulation est $H(\sigma - \sigma_0)$.

Lorsque les deux réseaux rectangulaires sont éclairés uniformément :

$$H(\sigma - \sigma_0) = \frac{\sin [2\pi(\sigma - \sigma_0)/\Delta\sigma]}{2\pi(\sigma - \sigma_0)/\Delta\sigma}$$

$\Delta\sigma$ est la limite de résolution du réseau : $\frac{\sigma}{\mathcal{R}_0} = \frac{\sigma}{kN}$

(k , ordre dans lequel est utilisé le réseau, N nombre total de traits d'un réseau).

Cette fonction décroît très rapidement lorsque σ diffère de σ_0 . L'amplification de la partie modulée du flux permet de réaliser une modulation sélective de fréquence σ_0 . Par une rotation synchrone des deux réseaux, on peut alors effectuer l'enregistrement d'un spectre.

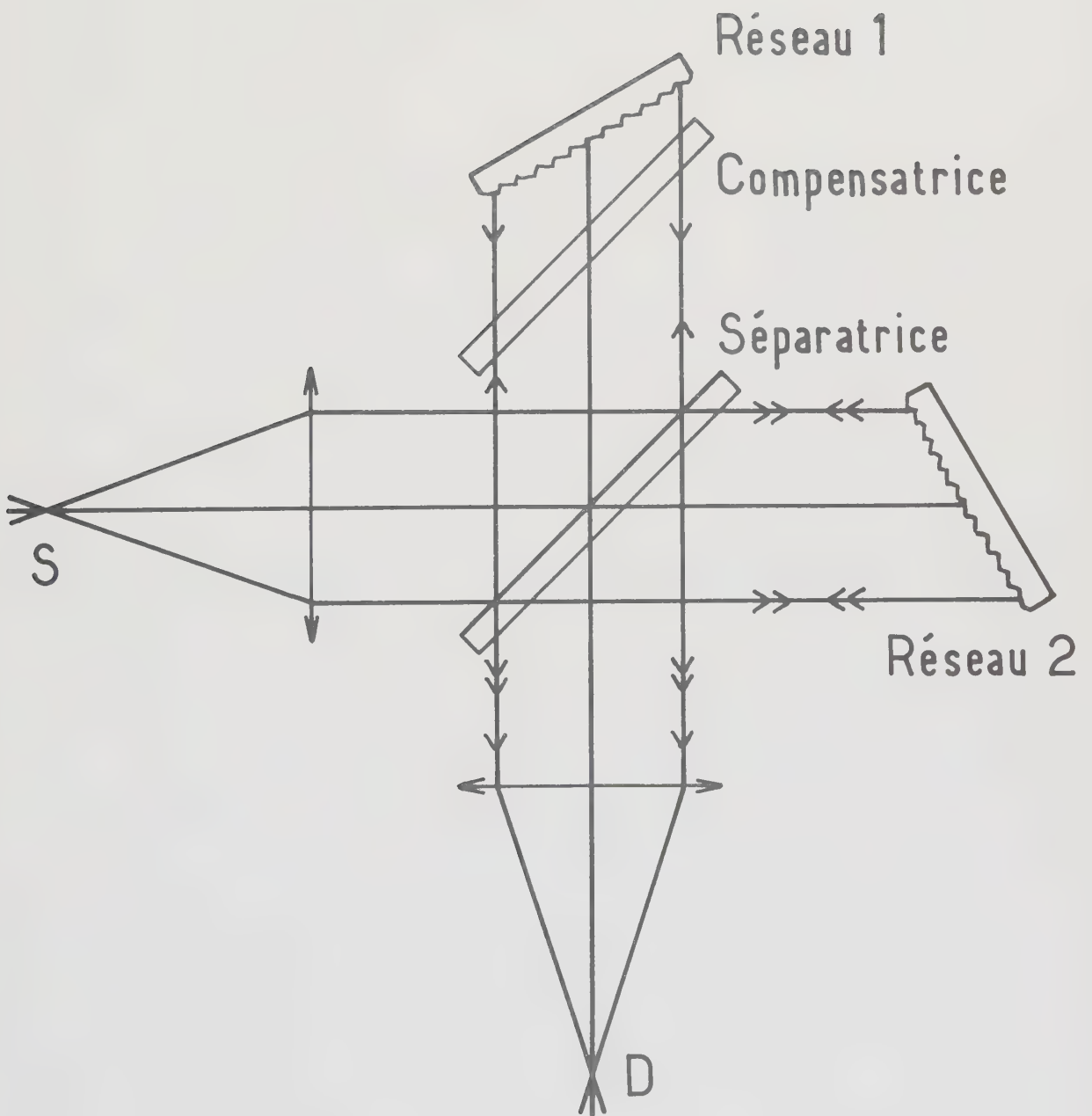


FIGURE 1

1.2 - Fonction d'appareil et pouvoir de résolution du SISAM

La fonction $H(\sigma - \sigma_0)$ représente la fonction d'appareil. Lorsqu'elle prend la valeur indiquée précédemment elle est représentée par la courbe (1) de la *figure 2*. Le pouvoir de résolution $\mathcal{R}$ du SISAM est alors $1,4 \mathcal{R}_0$.

En réalité l'ouverture du diaphragme d'entrée, qui joue le rôle de source, n'est pas négligeable : la fonction d'appareil ainsi que la résolution $\mathcal{R}$ et la luminosité $\mathcal{L}$ du SISAM en dépendent (la luminosité est le flux transmis lorsque la source à une luminance unité).

On appelle ouverture réduite du diaphragme la quantité :

$$u = \frac{\Omega}{2\pi} \mathcal{R}_0$$

où Ω est l'angle solide sous tendu par le diaphragme d'entrée. J. VERGES a montré que :

- lorsque $u=3/4$ le produit luminosité-résolution $\mathcal{L} \times \mathcal{R}$ est maximum, la résolution $\mathcal{R}$ est d'environ $1,2 \mathcal{R}_0$ et la valeur du premier minimum secondaire vaut 10% du maximum principal.
- lorsque $u=1$, $\mathcal{R}$ est pratiquement égal à $\mathcal{R}_0$ et la valeur du premier minimum secondaire vaut 5% (voir courbe (2) de la *figure 2*).

La fonction d'appareil du SISAM a été étudiée en détail par J. VERGES à qui nous renvoyons pour tout renseignement complémentaire.

1.3 - Luminosité

Le gain en luminosité du SISAM par rapport à un spectromètre classique utilisant le même réseau est considérable. Ceci provient du fait qu'à la place d'une fente on utilise un diaphragme circulaire dont la surface est nettement plus grande que celle d'une fente (voir J. VERGES (11) et P. CONNES (9)).

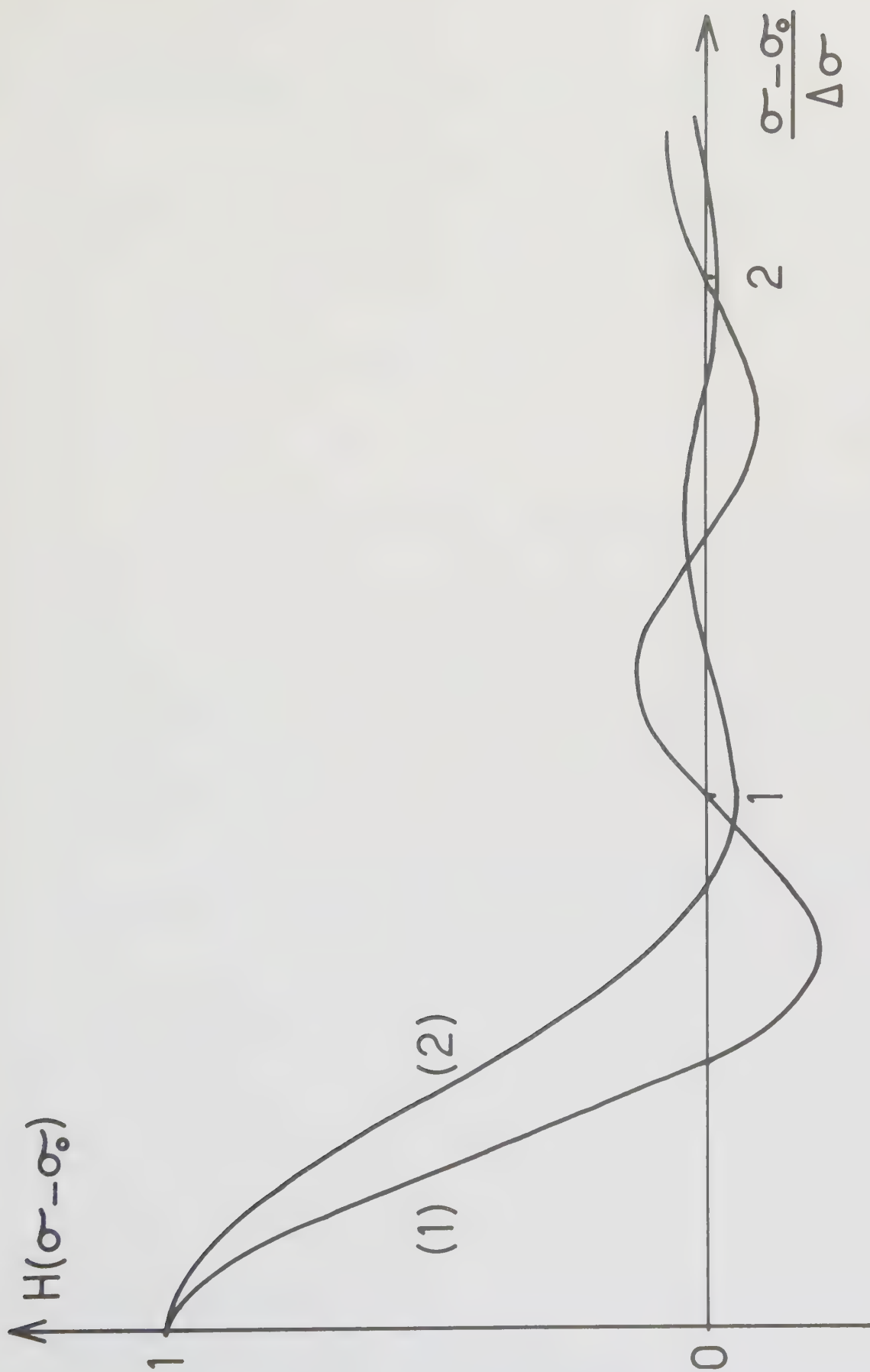


FIGURE 2

II - CARACTERISTIQUES DU SISAM UTILISE POUR NOTRE TRAVAIL

Nous avons réalisé le montage d'un spectromètre SISAM semblable à celui décrit par R. FARRENQ (13). Le schéma du montage est indiqué sur la *figure 3*. Il est monté dans une enceinte où l'on peut établir un vide primaire ($< 10^{-1}$ torr). Ses éléments essentiels ont les caractéristiques décrites dans les paragraphes ci-dessous.

II.1 - Réseaux

Ce sont deux réseaux plans de type échellette Bausch et Lomb, de 73,25 traits par millimètre et d'angle de blaze $65^{\circ}15'$, dont la surface réglée a pour longueur 208mm et pour hauteur 102mm. La longueur d'onde qui correspond au blaze est donc $24,795\mu$ dans le 1er ordre et le pouvoir séparateur théorique est de 27mk. Le pouvoir de résolution théorique d'un réseau dans le 7^{ème} ordre (centré à $3,54\mu$, région correspondant à nos mesures) est $\mathcal{R}_0 = 107\ 000$.

Le système d'entraînement synchrone des réseaux est identique à celui décrit par G. GRANER (10).

II.2 - Séparatrice

C'est une lame de CaF_2 de la SOREM, de $150 \times 105\text{mm}$, et d'épaisseur 20mm. Ses faces sont polies à $\lambda/2$ et ont un parallélisme de l'ordre de 10 secondes. Cette lame est revêtue sur une face d'une couche mince semi-réfléchissante de Germanium dont l'épaisseur a été calculée pour un fonctionnement du SISAM autour de $3,5\mu$. L'autre face a subi un traitement anti-reflet pour cette même longueur d'onde.

L'angle d'incidence du faisceau parallèle sur la séparatrice est d'environ 28° .

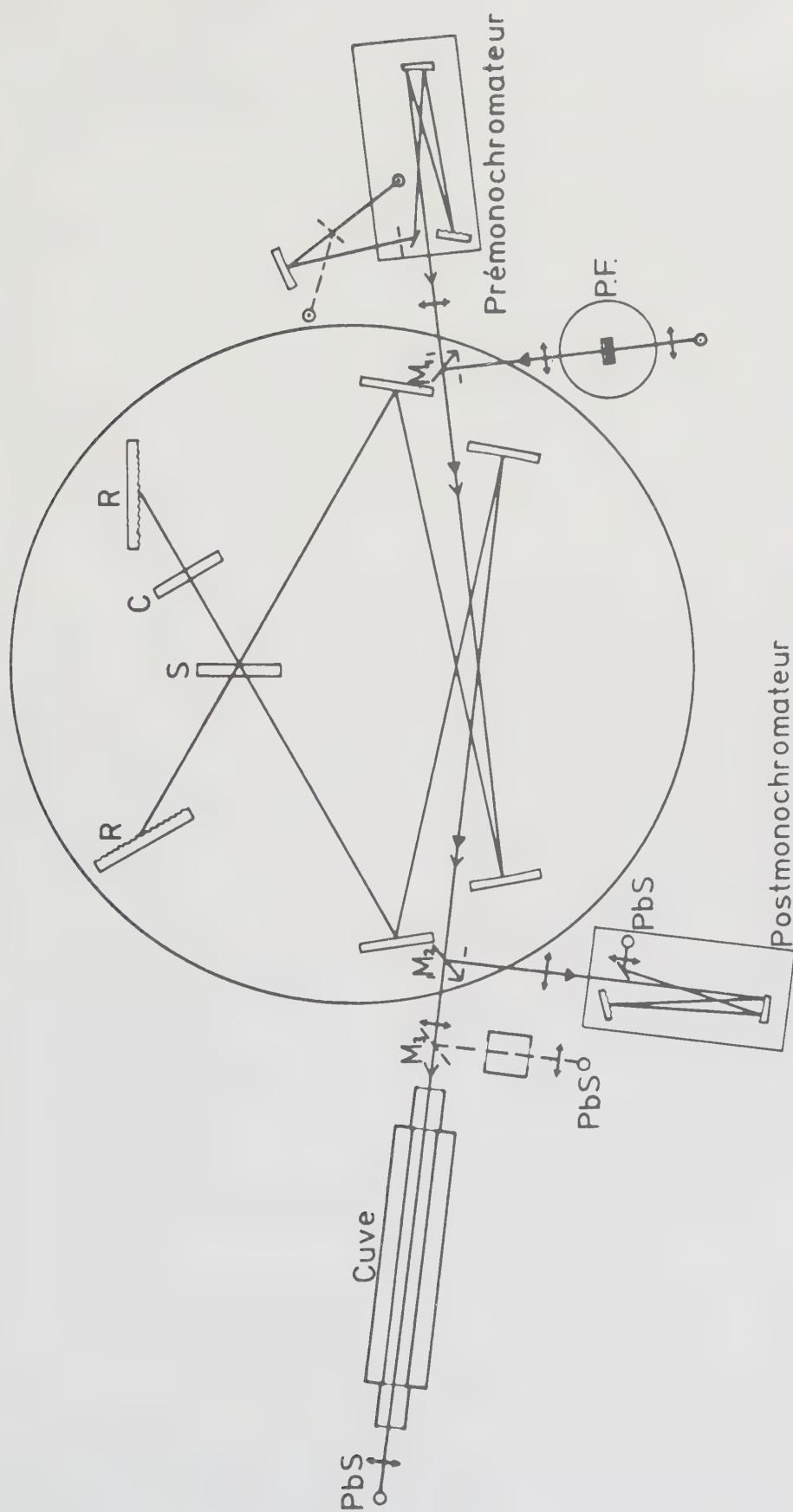


FIGURE 3

11.3 - Compensatrice et système de modulation

La compensatrice est une lame identique à la séparatrice mais sur laquelle on n'a réalisé aucun traitement de surface.

La variation de la différence de marche δ entre les deux bras de l'interféromètre est obtenue par l'oscillation de cette compensatrice autour d'un axe horizontal. Cette oscillation permet, comme l'a montré notamment G. GRANER (10), d'approximer la loi $\delta=vt$ par une loi en dent de scie.

La lame est en équilibre indifférent autour de son axe. Au bout d'un bras lié à son support est monté une bobine dans laquelle circule un courant continu. Cette bobine est située entre deux aimants et sa course est limitée par deux butées qui sont en même temps des contacts électriques permettant d'inverser le courant dans la bobine, qui ainsi oscille entre les deux aimants. Une palette solidaire du bras plonge dans une huile aux silicones de grande viscosité : ceci introduit un frottement visqueux très grand par rapport aux frottements solides du système oscillant et permet d'éviter des irrégularités dans la vitesse de rotation de la lame. La distance entre les butées et la variation de l'intensité du courant dans la bobine permettent de faire osciller la lame à la fréquence désirée.

11.4 - Prémonochromateur et sources

L'utilisation du SISAM dans les ordres élevés (7^{ème} ordre pour $3,50\mu$ et 12^{ème} ordre pour 2μ) nécessite l'emploi d'un prémonochromateur. Celui que nous avons utilisé est équipé d'un réseau plan type échelle de $152,65$ traits/mm, d'angle de blaze $17^{\circ}47'$ (ce qui correspond à une longueur d'onde de 4μ dans le 1^{er} ordre) et de dimension $68\text{mm} \times 68\text{mm}$. Sa disposition par rapport au SISAM est indiquée sur la *figure 3*. Une

lentille en CaF_2 permet de focaliser sur le diaphragme d'entrée du SISAM le faisceau issu du prémonochromateur.

Les sources de rayonnement infrarouge sont disposées à l'entrée du prémonochromateur : ce sont soit une lampe à ruban de tungstène, soit une lampe quartz-iode, soit un globalar.

II.5 - Détection

Le faisceau issu du SISAM est détecté après son passage à travers la cuve d'absorption. Nous avons utilisé des détecteurs au sulfure de Plomb (PbS) refroidis à -78°C : ce sont des plaquettes "Infrared Industries" de $2 \times 2 \text{ mm}$ montées dans des cryostats réalisés au Laboratoire et refroidies par un mélange glace carbonique-acétone. Un amplificateur sélectif accordé à la fréquence F de modulation du signal lumineux amplifie le signal : on élimine ainsi certaines longueurs d'onde, correspondant à des ordres élevés du SISAM mais modulées à des fréquences $k F$ (k entier), qui n'ont pas été éliminées par le prémonochromateur à réseau. Le signal amplifié est ensuite enregistré sur la 1^{ère} voie d'un enregistreur.

III - SYSTEME D'ETALONNAGE

Le dispositif que nous avons retenu est celui très classique qui consiste à enregistrer simultanément le spectre d'absorption à étudier et un spectre cannelé obtenu par un étalon de Pérot Fabry, puis ce même spectre cannelé et des raies de référence de longueur d'onde. Le spectre cannelé est enregistré à une longueur d'onde (autour de 2μ , dans le 12^{ème} ordre des réseaux) différente de celle du spectre étudié (autour de $3,45\mu$ dans le 7^{ème} ordre).

L'étalon de Pérot Fabry est constitué de deux lames traitées, en silice fondue, distantes de 12,5mm et est monté dans une enceinte vide d'air et thermostatée à 30°C. L'interfrange est de 400mk.

Le faisceau lumineux issu de l'étalon est superposé au faisceau principal à l'entrée du SISAM grâce à un miroir dichroïque (noté M_1 sur la *figure 3*). Un miroir (noté M_2) identique à M_1 le sépare du faisceau à la sortie du spectromètre. Un postmonochromateur joue alors le même rôle que le prémonochromateur d'entrée du SISAM pour séparer les différents ordres. Le signal est détecté par une cellule au PbS refroidie, amplifié et enregistré sur la deuxième voie de l'enregistreur.

Les raies rovibrationnelles de la bande fondamentale de HCl qui encadrent les spectres que nous devons étudier, nous servent de raies de référence (14). Elles sont obtenues en substituant à la cuve principale, grâce à un miroir amovible (noté M_3 sur la *figure 3*), une cuve de 10cm de long contenant du gaz chlorhydrique à la température de 25°C à une pression de l'ordre du torr.

Ce dispositif nous permet de repérer une raie avec une précision de l'ordre de 5mk.

L'interfrange effectif mesuré entre deux franges du spectre cannelé est $i = 233,36\text{mk}$ au voisinage de 2900cm^{-1} .

IV - PERFORMANCE DU SISAM

Nous avons effectué en particulier l'enregistrement des raies de la branche Q de la bande $2\nu_3$ du méthane autour de 6000cm^{-1} . Ces raies ont souvent été enregistrées par différents auteurs pour tester la résolution de leur spectromètre. Nous voyons sur la *figure 4* que deux composantes de la raie Q_9 distantes de 36mk sont résolues.

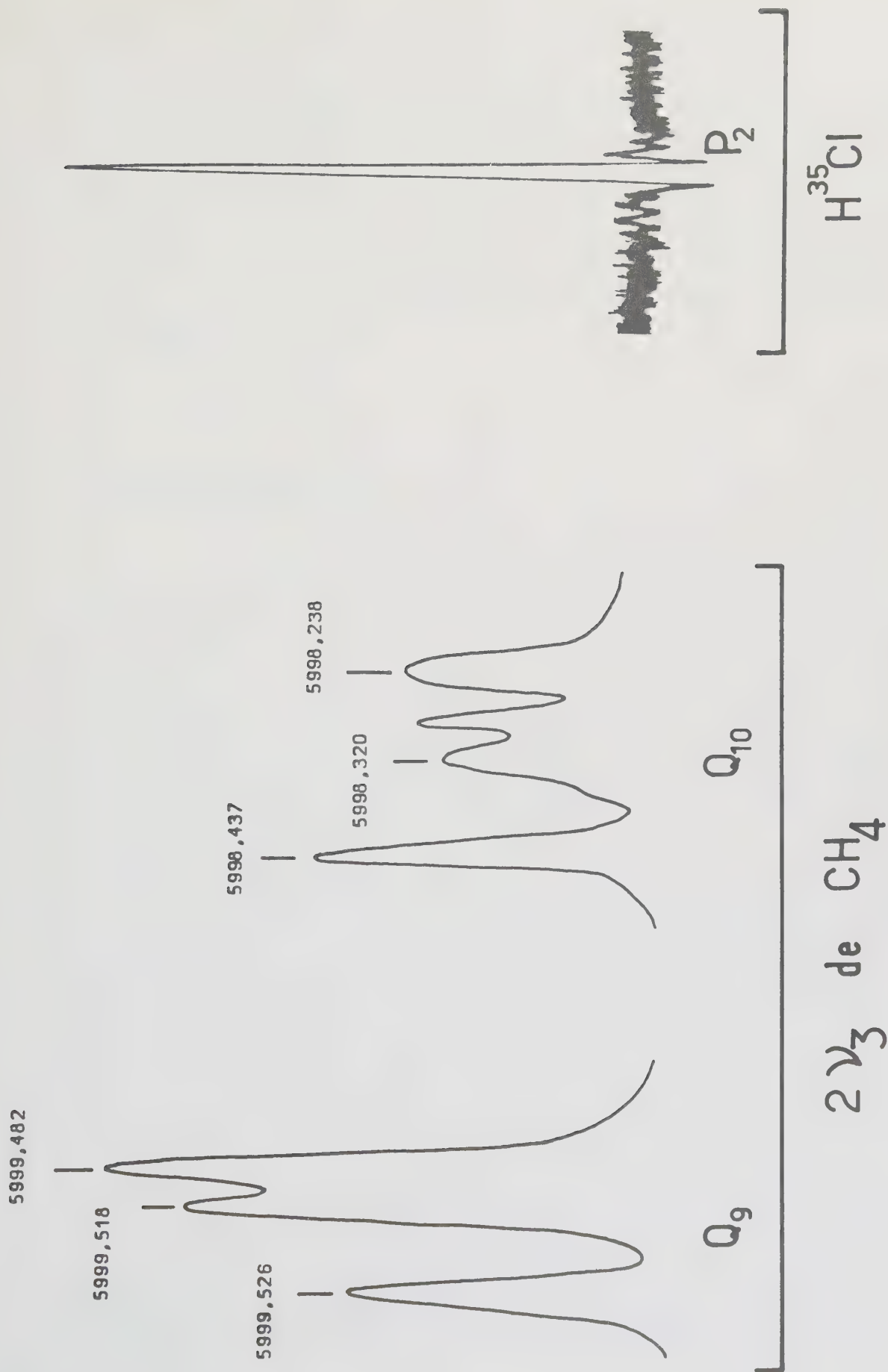


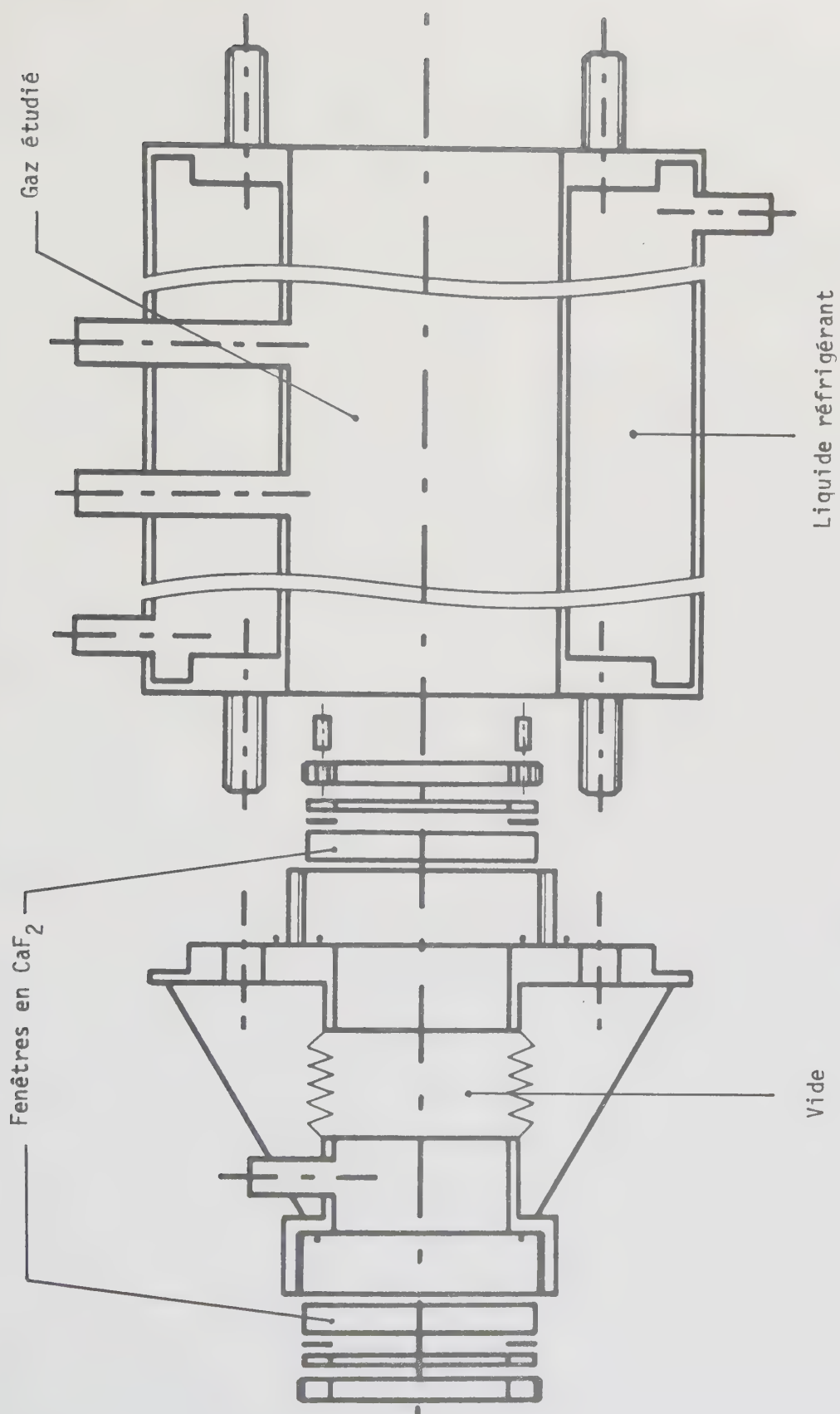
FIGURE 4

Nous montrons sur la même figure un enregistrement de la raie P_2 de $H^{35}Cl$: sa largeur à mi-hauteur est de 23mk et elle possède des pieds importants ; l'ordre de grandeur du premier minimum est de 12% de la hauteur de la raie. Ceci correspond bien, tant du point de vue résolution que du point de vue fonction d'appareil, à l'ouverture réduite de diaphragme utilisée $u=3/4$.

V - CUVE BASSE TEMPERATURE

L'étude des bandes induites dans les hydracides nécessite l'emploi de chemins optiques absorbants d'au moins 1 mètre. De plus l'abaissement de la température augmente l'intensité du phénomène étudié. C'est pourquoi il a été nécessaire de concevoir et de réaliser une cuve basse température adaptée à nos expériences. Une cuve de 1,50 mètre de long et dont la température peut être abaissée jusqu'à $-107^{\circ}C$ ($166^{\circ}K$) a été réalisée à cet effet.

La cuve, dont le diamètre intérieur est de 70mm est constituée de deux enceintes ; l'une destinée à recevoir le gaz étudié, l'autre extérieure à la première servant au passage d'un liquide réfrigérant (*figure 5*). Deux sorties, terminées par des raccords Union coniques, sont soudées sur la cuve centrale pour le remplissage, l'évacuation et la prise de pression. Les deux autres sorties situées de part et d'autre de la cuve externe permettent la circulation du liquide réfrigérant. La partie en contact avec le gaz a été réalisée en Monel 400. L'enveloppe extérieure est en acier inoxydable, le soudage de ces deux matériaux s'effectue suivant le procédé à électrode de tungstène sous gaz inerte (T. I. G.).



CUVE BASSE TEMPERATURE

FIGURE 5

Deux embouts vides d'air viennent s'appliquer aux extrémités des cuves. Ils sont constitués d'un soufflet métallique compris entre deux flasques, sur lesquelles sont fixés des disques en fluorure de calcium polis (diamètre 60mm, épaisseur 8mm). Ce système élimine complètement la formation du givre sur les fenêtres. Le mode de fixation de ces fenêtres permet un serrage progressif grâce à l'emploi de plusieurs bagues représentées sur la *figure 5*. En raison de la fragilité du fluorure de calcium et des conditions expérimentales d'utilisation à basse température, le joint d'étanchéité de la fenêtre en contact avec le gaz est en indium. Après plusieurs mois d'emploi en présence de gaz chlorhydrique, seule la partie superficielle du joint en contact direct avec le gaz est ternie.

La cuve et les tuyaux de circulation du liquide réfrigérant sont recouverts d'une couche d'isolant thermique Armaflex (mélange de Néoprène et d'élastomère) choisi pour ses propriétés isolantes et sa facilité d'emploi.

Le liquide réfrigérant, qui circule grâce à une pompe cryogénique, est refroidi dans un Dewar de 20ℓ au moyen d'un échangeur alimenté en azote liquide (ou en air liquide) par une canalisation comportant une électrovanne. Un régulateur agit sur celle-ci pour maintenir constante la température du bain thermostatique mesurée par une sonde au platine. Le liquide réfrigérant est choisi parmi les composés cristallisant à basse température et présentant un point d'ébullition au-dessus de la température ambiante (25°C) : nous avons retenu le méthylcyclohexane. Ce système de refroidissement permet ainsi d'abaisser et de stabiliser la température du gaz dans la cuve à 166°K au bout de 1h30 mn : les écarts entre les mesures effectuées en plaçant des sondes en divers points du gaz, dans cette cuve, sont inférieurs au degré.

La pression du gaz à l'intérieur de la cuve est mesurée soit à l'aide d'un manomètre du type Bourdon avec séparateur téflonné, soit avec un manomètre à mercure (celui-ci est protégé par une huile fluorée). La cuve est utilisable pour des pressions comprises entre quelques torr et 10 bar. Un dispositif annexe permet le remplissage et l'évacuation de la cuve.

Nous avons utilisé des gaz commerciaux de la plus grande pureté possible ; le gaz chlorhydrique était de qualité dite électronique (pureté > 99,99%).

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Avec l'appareillage que nous venons de décrire, nous avons étudié les spectres induits à basse température dans le HCl pur ou mélangé à divers gaz (hydracides et gaz rares). Notre étude s'étend au domaine spectral compris entre les raies rovibrationnelles P_5 et R_6 de la bande fondamentale $\nu_{0 \rightarrow 1}$ de HCl, soit entre 2775 et 3000 cm^{-1} .

I - ETUDE DU HCl PUR ET DES MELANGES HCl-HYDRACIDES

Nous avons subdivisé cette étude en deux parties, l'une relative à HCl pur et à son mélange avec son isotope DCl, l'autre relative aux mélanges de HCl avec les hydracides HBr, DBr et HI.

A - *SPECTRE INDUIT DANS LE HCl PUR ET DANS LE MELANGE HCl-DCl*

1 - *Etude du HCl pur*

1° - Allure générale du spectre induit

Le spectre induit que nous avons enregistré se situe entre les raies rovibrationnelles P_3 et R_2 , plus précisément entre 2832 et 2932 cm^{-1} . Sur les *figures n° 6, 7, 8, 9 et 10* (courbe a) nous reproduisons l'essentiel du spectre d'absorption enregistré, la température et la pression du gaz

$P_{\text{HCl}} = 170 \text{ torr}$

$T = 166 \text{ K}$

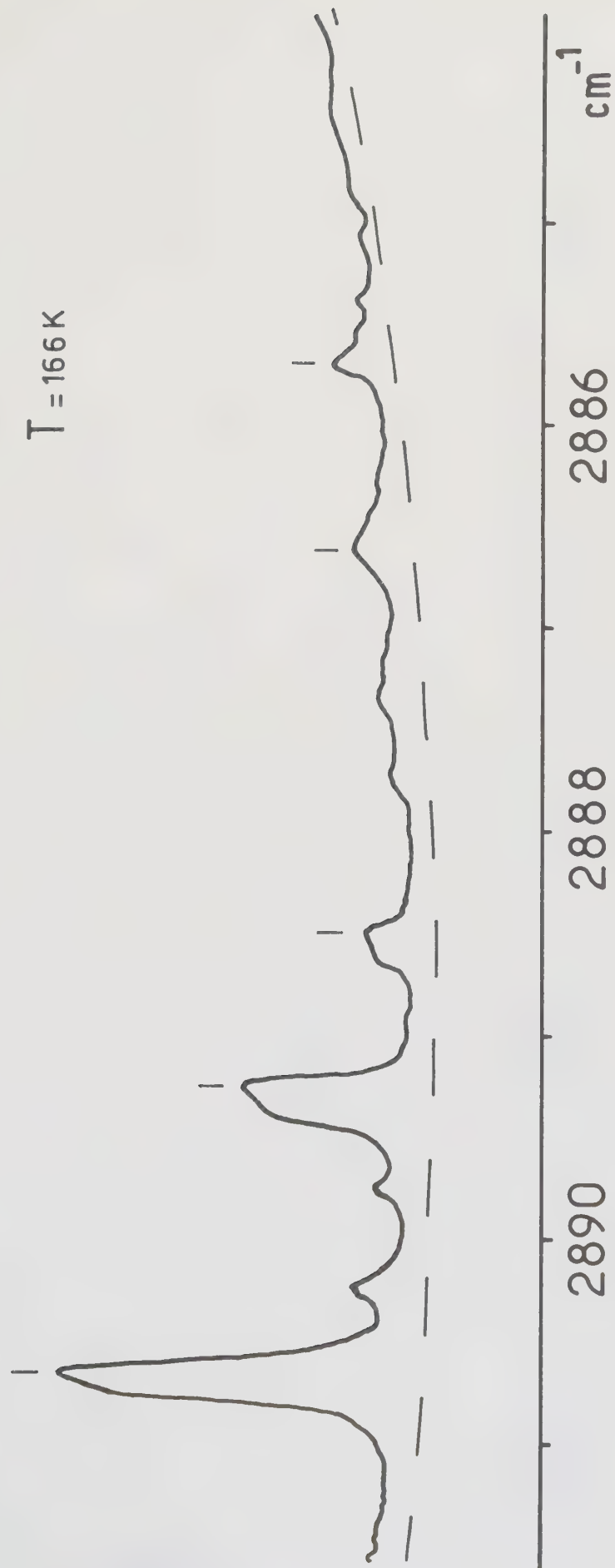


FIGURE 6

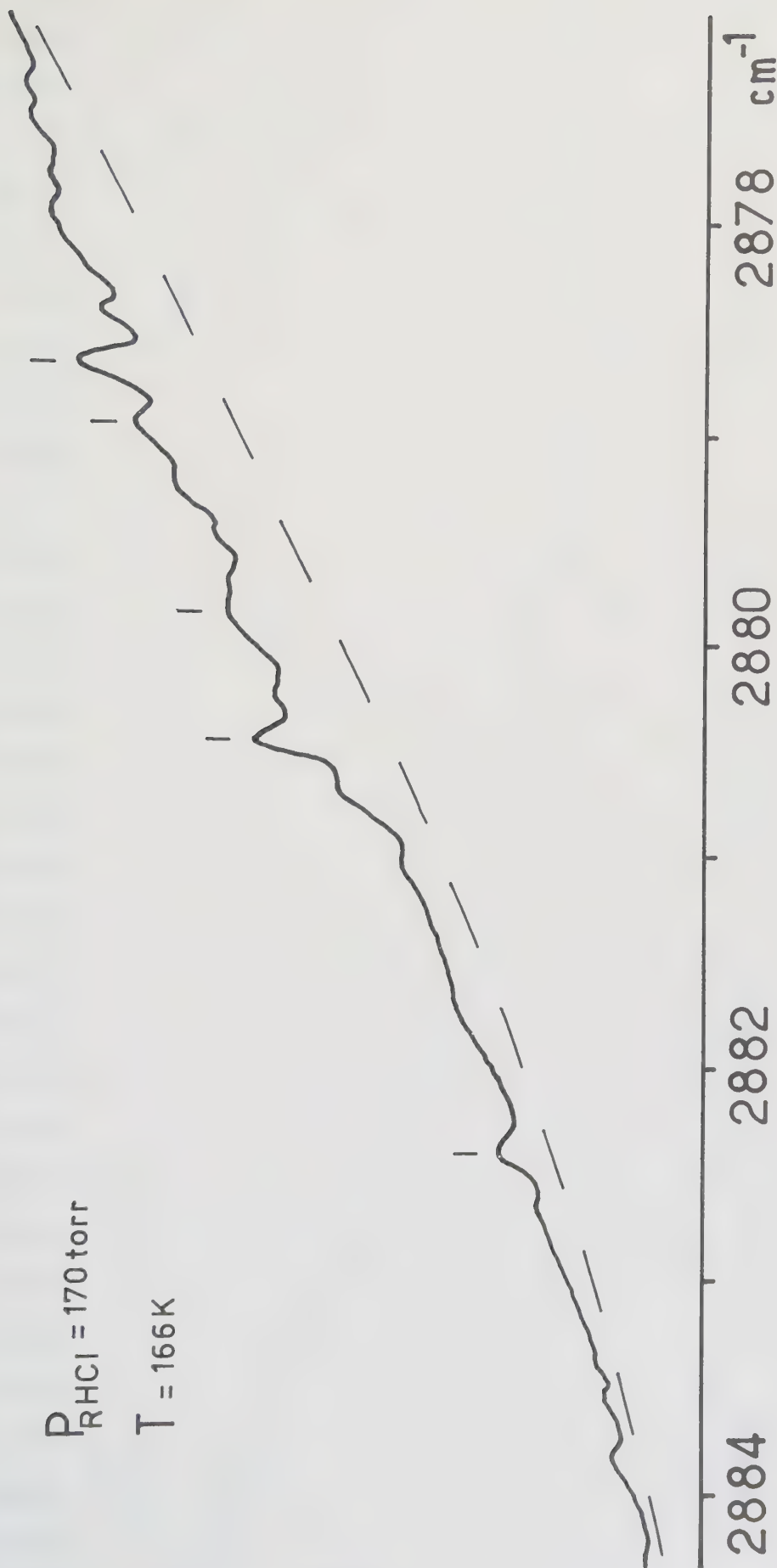


FIGURE 7

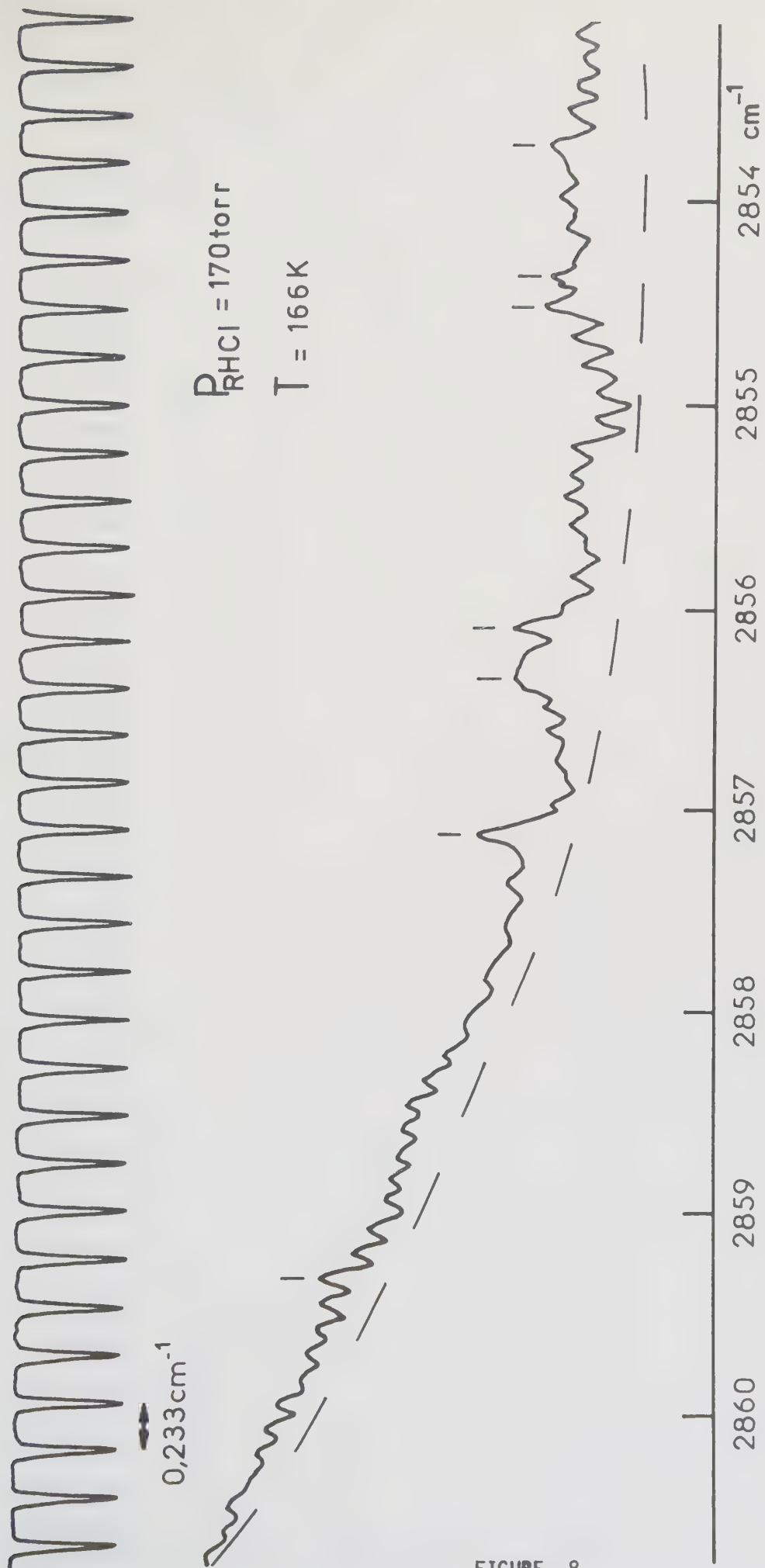


FIGURE 8

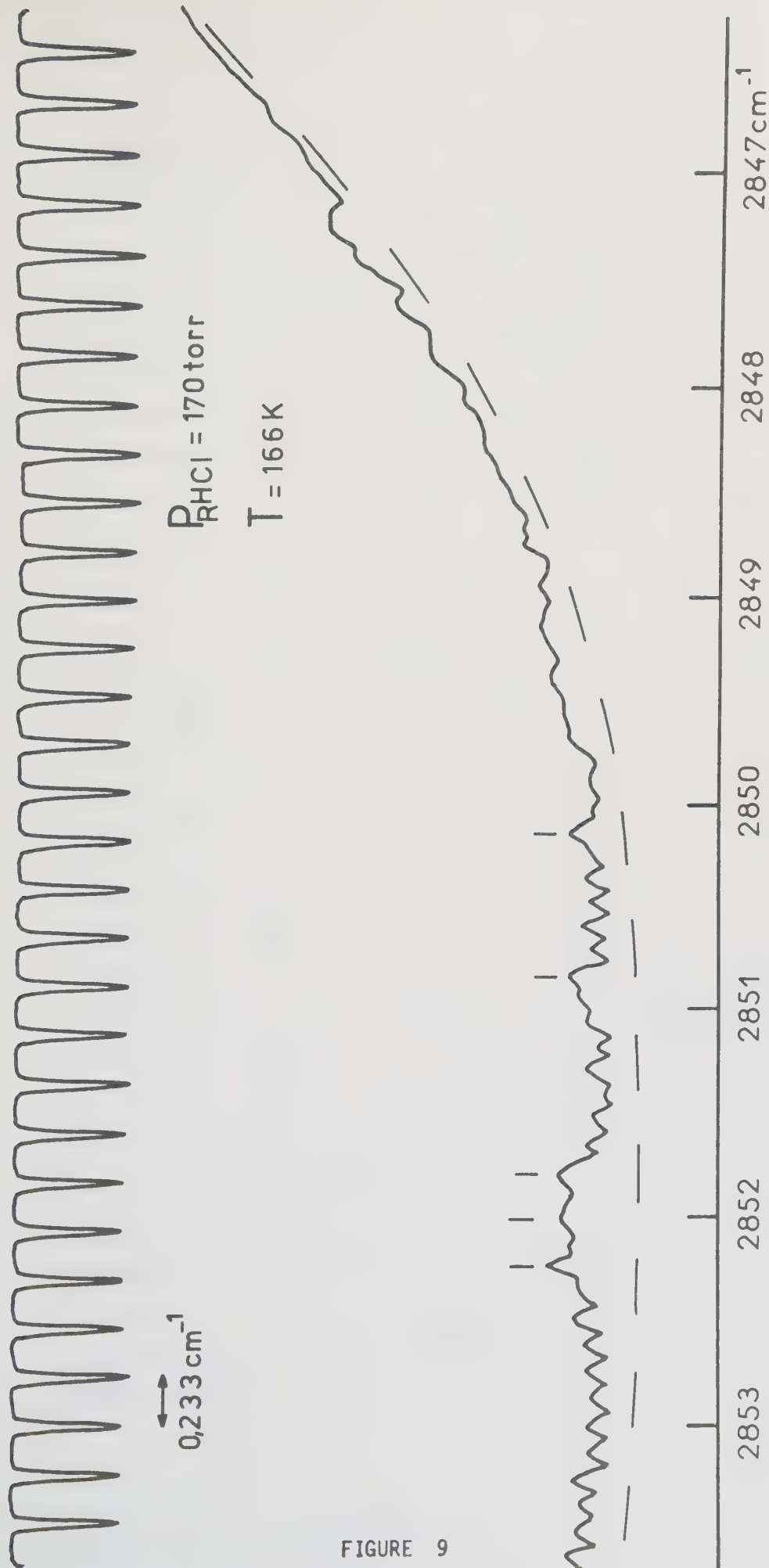


FIGURE 9

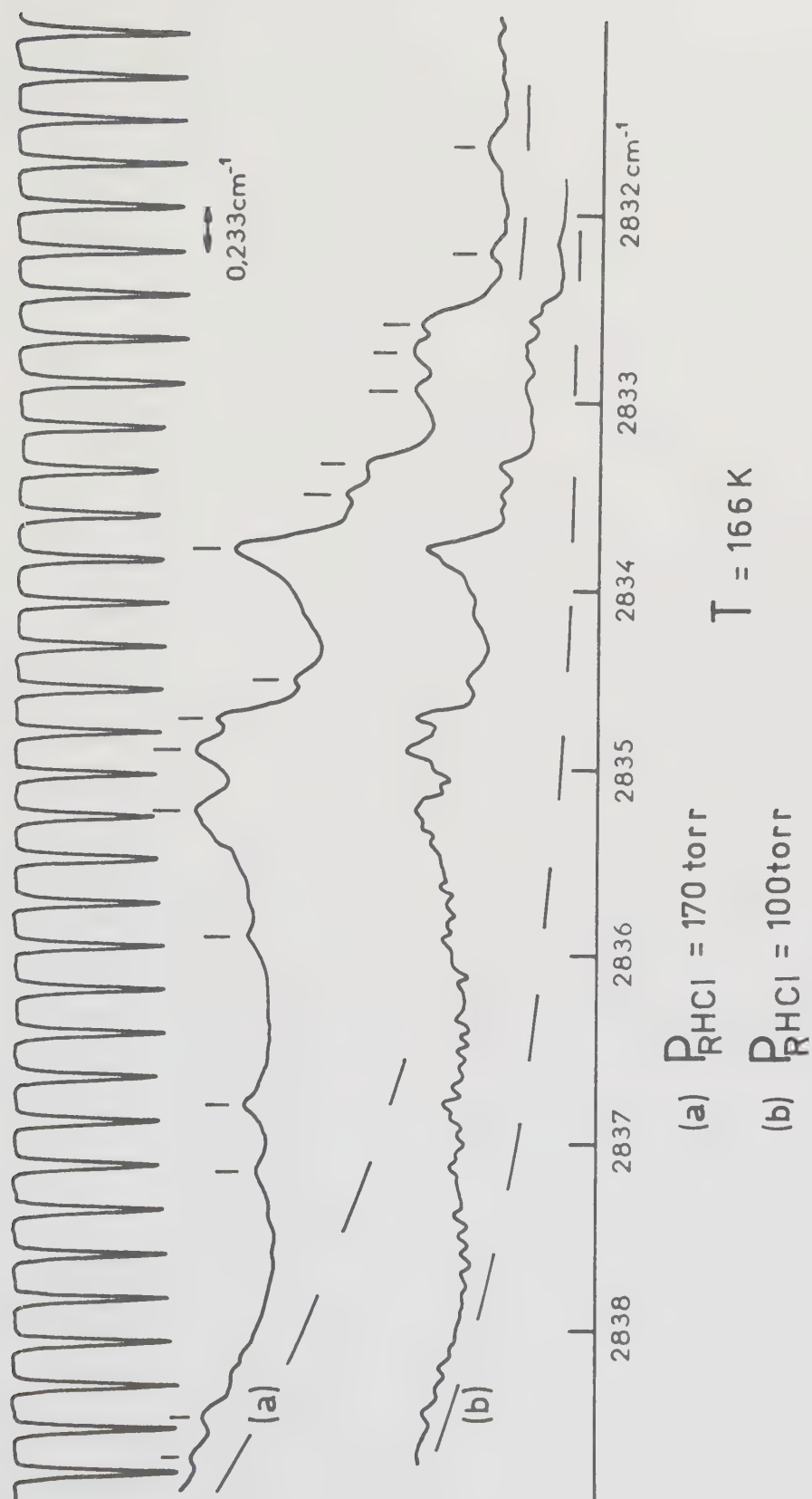


FIGURE 10

étant respectivement de 166°K et 170 torr (voir note en bas de page *).

Rappelons que la longueur du chemin absorbant est de 1,5 mètre et que dans ces conditions, l'absorption due aux raies rovibrationnelles de HCl est très importante : absorption totale sur plusieurs cm^{-1} autour du centre des raies et absorption non négligeable entre les raies. La ligne en tirets sur chaque spectre d'absorption est une estimation de l'absorption entre ces raies en l'absence de bandes induites.

* NOTE Toutes les pressions indiquées dans le texte sont celles mesurées lors du remplissage de la cuve à la température ambiante de + 25°C (température de la pièce thermostatée dans laquelle est montée l'appareillage). Cette pression détermine le nombre N de molécules de gaz présentes dans la cuve. Dans nos expériences, à la suite du remplissage la cuve est fermée et sa température abaissée : la pression effective P_E à l'intérieur de la cuve diminue mais le nombre N reste constant. Pour caractériser ce nombre N nous utilisons la grandeur directement mesurée, la pression au remplissage, qui sera notée P_R .

Dans nos conditions expérimentales le nombre N de molécules, c'est-à-dire aussi la densité de gaz à l'intérieur de la cuve est proportionnelle à P_R (ceci revient à admettre que les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits : on peut vérifier par exemple que, pour une pression de HCl de 100 torr à 300°K, la valeur N obtenue à partir de cette loi, diffère seulement du 1/1000 par rapport à celle obtenue à partir de la loi de Van Der Waals, ce qui est très inférieur à nos erreurs expérimentales).

On peut donc observer :

- sur les *figures 6 et 7*, l'essentiel du spectre induit dans la lacune centrale de la bande $\nu_{0 \rightarrow 1}$ de HCl.

- sur les *figures 8 et 9*, le spectre induit situé entre les raies rovibrationnelles P_1 et P_2 ; on constate l'existence d'une structure fine.

- sur la *figure 10*, le spectre induit entre les raies P_2 et P_3 : ce spectre très intense, ne présente pas de structure fine pour une pression de HCl de 170 torr (spectre noté a) c'est pourquoi sur la même figure nous montrons le même spectre induit (noté b) mais enregistré pour une pression plus faible (100 torr) : on constate alors l'existence d'une structure fine.

Il existe en outre d'autres raies induites :

- un spectre de faible intensité entre 2865 cm^{-1} (raie P_1) et 2875 cm^{-1} , donc situé dans la lacune centrale, présentant la même allure que le spectre situé entre P_1 et P_2 et qui semble en être le prolongement ; selon toute évidence la raie P_1 masque des raies induites.

- quelques raies situées entre R_0 et R_2 .

Nous avons étalonné la plupart de ces raies ; sur le *tableau I* nous indiquons les nombres d'ondes de certaines d'entre elles : elles sont signalées sur les spectres des *figures 6 à 10* par des traits verticaux.

2° - Courbe en I/I_0

Nous avons tracé, sur la *figure 11*, les courbes en I/I_0 pour les principales raies et bandes d'absorption du spectre induit enregistré entre R_1 et P_2 pour une pression P_R de HCl de 170 torr et à la température de

TABLEAU I

Nombres d'onde exprimés en cm^{-1} , des raies induites dans HCl situées
entre les raies rovibrationnelles R_2 et P_3

$R_2 - R_1$	$R_1 - R_0$	Lacune centrale	$P_1 - P_2$	$P_2 - P_3$
2 931,26	2 911,0	2 899,32	2 859,35	2 838,70
	2 910,8	2 898,52	2 857,19	2 838,46
		2 896,84	2 856,41	2 837,15
		2 894,99	2 856,16	2 836,80
		2 890,60	2 854,58	2 835,89
		2 890,21	2 854,44	2 835,23
		2 889,69	2 853,80	2 834,88
		2 889,22	2 852,22	2 834,72
		2 888,47	2 851,98	2 834,50
		2 886,58	2 851,78	2 833,80
		2 885,67	2 850,84	2 833,50
		2 882,40	2 850,13	2 833,34
		2 880,45		2 832,95
		2 879,83		2 832,74
		2 878,93		2 832,61
		2 878,65		2 832,20
				2 831,64

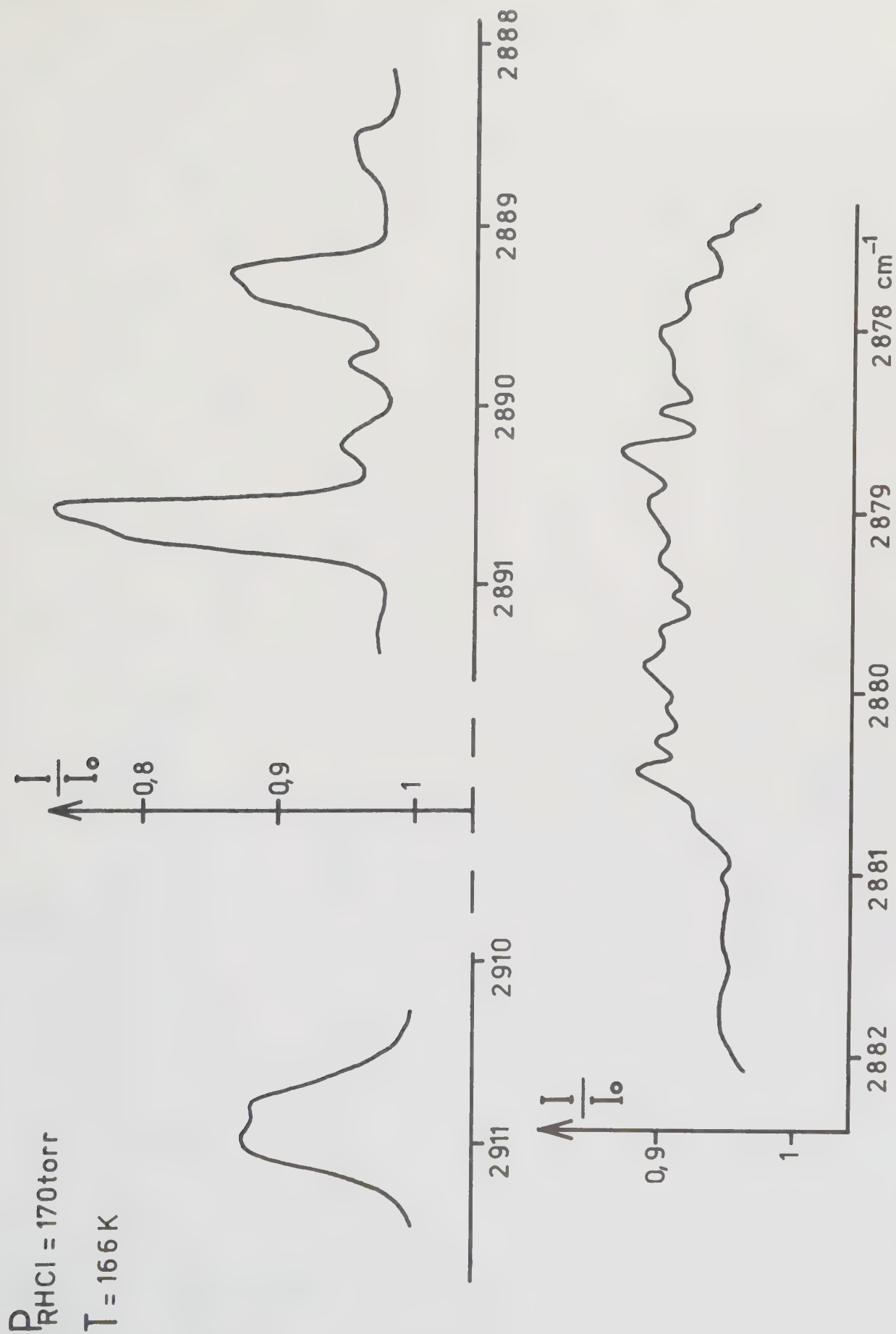
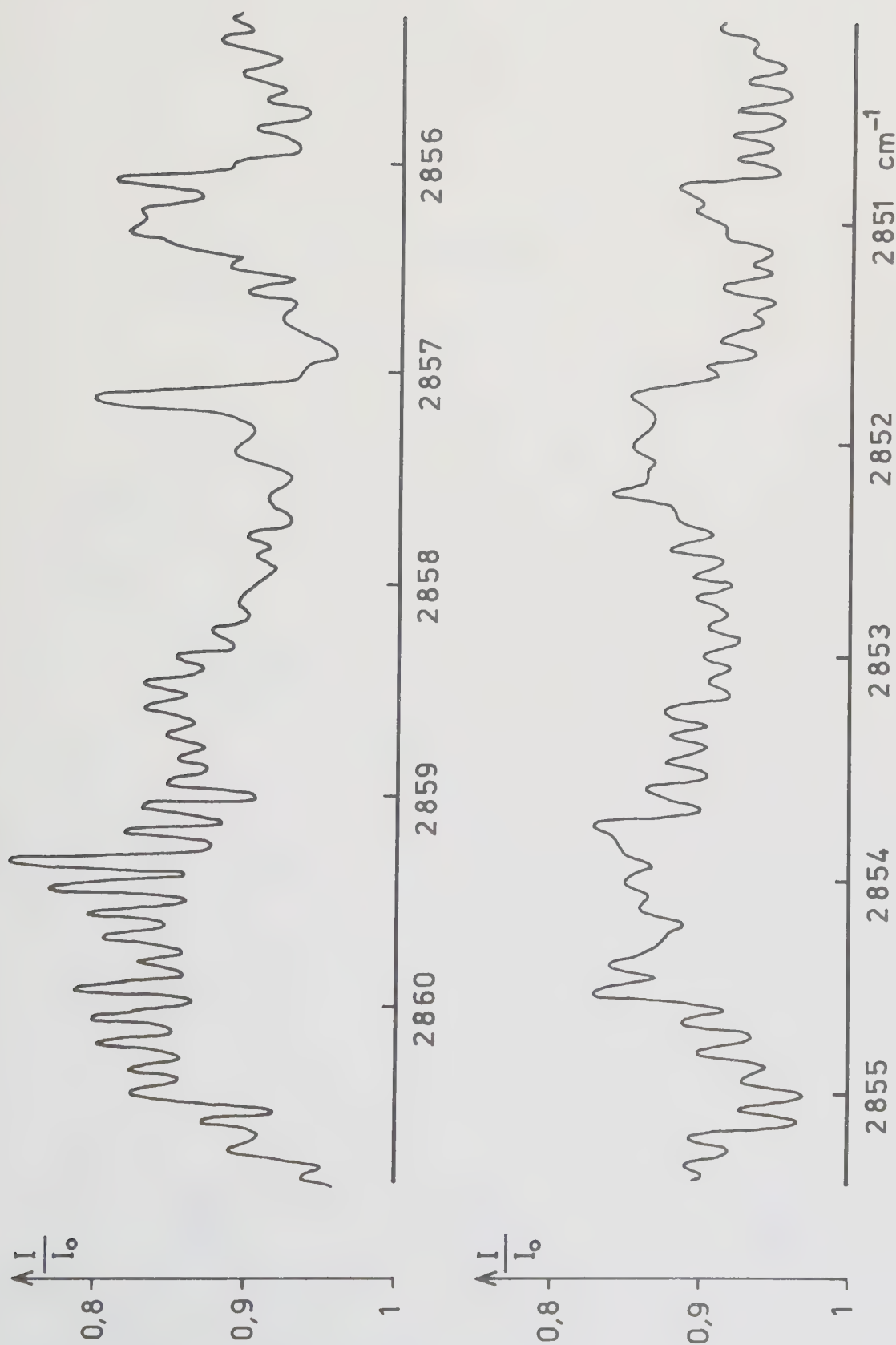


FIGURE 11



$P_{\text{HCl}} = 170 \text{ torr}$

$T = 166 \text{ K}$

FIGURE 11 (SUITE)

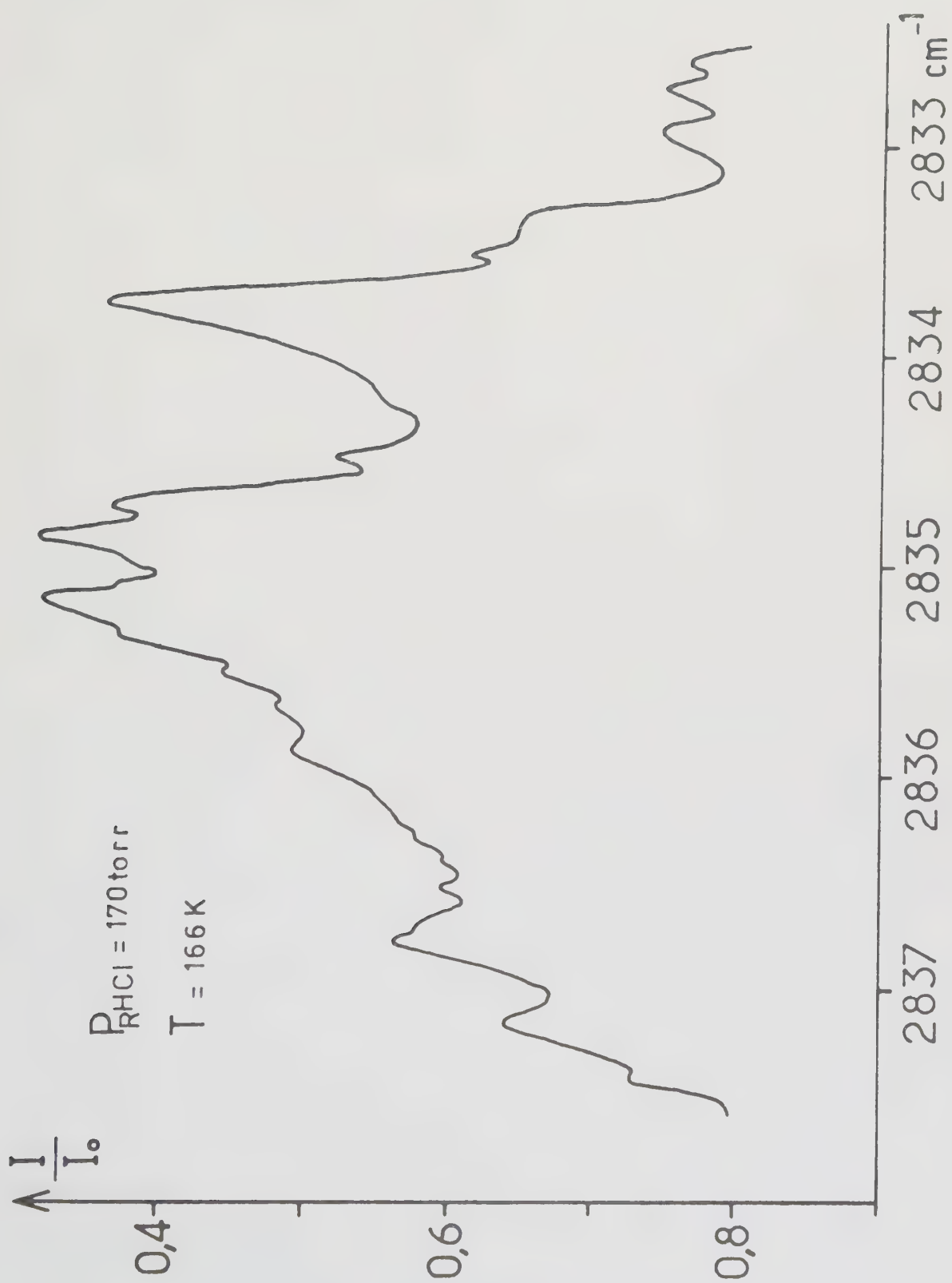


FIGURE 11 (SUITE)

166°K (I_0 est l'estimation du flux lumineux absorbé pour le nombre d'onde σ en l'absence de bandes induites, I le flux lumineux réellement transmis pour le même nombre d'onde σ). Cette courbe permet de comparer les intensités des différentes raies induites.

3° - Spectre induite entre P_1 et P_2

Le spectre induit entre P_1 et P_2 présente une structure fine : nous avons reproduit sur la *figure 12* deux de nos enregistrements ($P_{\text{R HCl}} = 170$ torr , $T = 166^\circ\text{K}$) que nous comparons aux spectres enregistrés dans les mêmes domaines par D.H. RANK (4) à une température de 195°K avec la même pression de HCl et le même chemin optique : sur nos enregistrements on voit très nettement la structure fine qui était esquissée sur l'enregistrement de D.H. RANK.

Nous avons étudié le spectre induit pour différentes pressions de HCl à la température de 166°K , température la plus basse que nous pouvions atteindre (l'intensité du spectre diminue lorsque la température augmente, aussi avons nous intérêt à opérer cette étude à pression variable à la température la plus basse possible). Sur la *figure 13*, nous avons reproduit trois enregistrements du spectre induit situé entre $2858,5$ et $2860,5 \text{ cm}^{-1}$, notés A, B et C, et qui correspondent à des pressions respectives de HCl de 170, 100 et 60 torr. L'intensité des raies induites diminue avec la pression mais, de plus, sur le spectre B, en examinant le contour des raies, on peut constater qu'elles possèdent au moins deux composantes : ceci se trouve confirmé sur le spectre C dont la reproductibilité a été vérifiée.

Cette structure fine qui présente une certaine régularité se retrouve dans tout le spectre d'absorption induit situé entre P_1 et P_2 . On peut donc mesurer des distances moyennes entre raies : sur le spectre

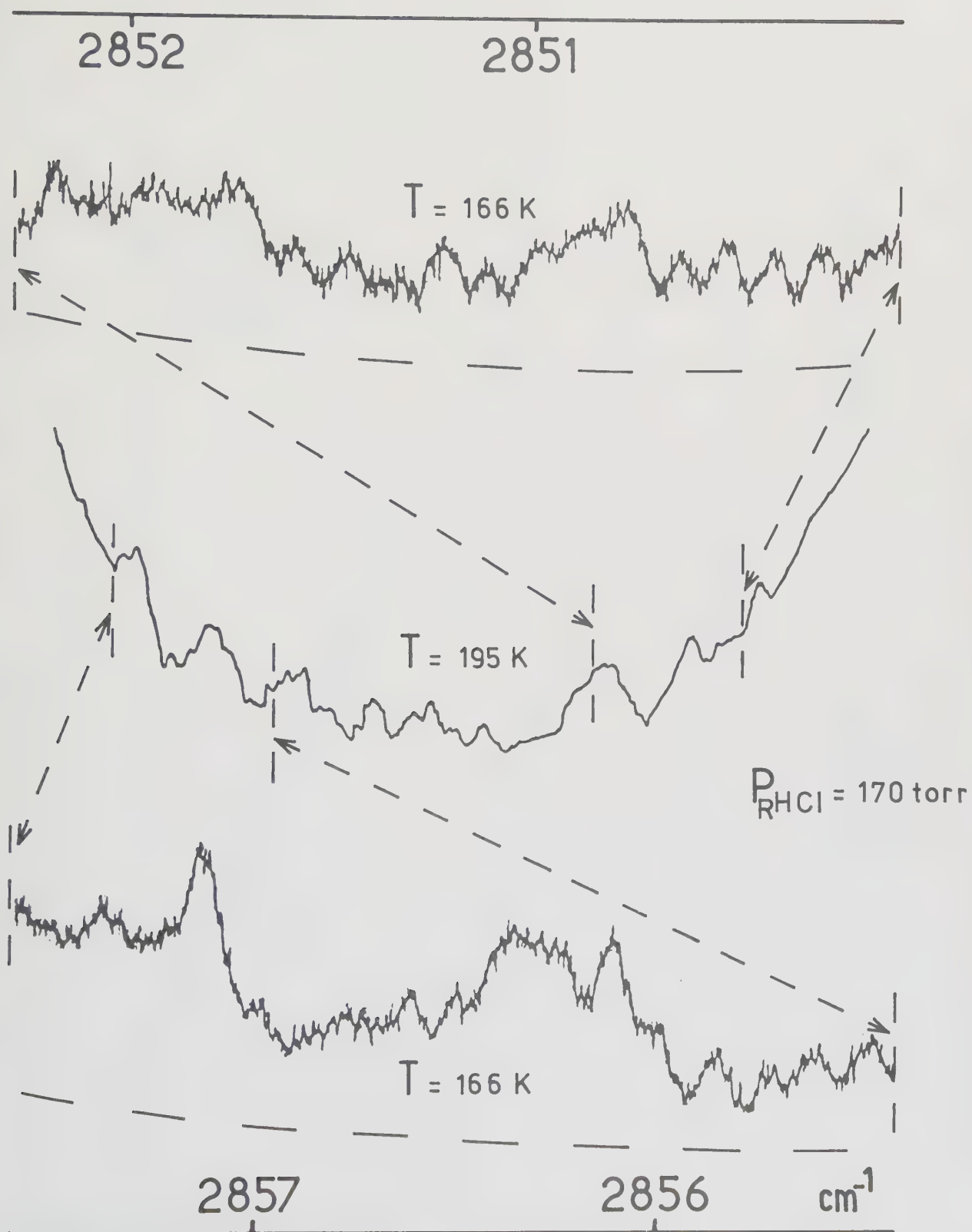


FIGURE 12

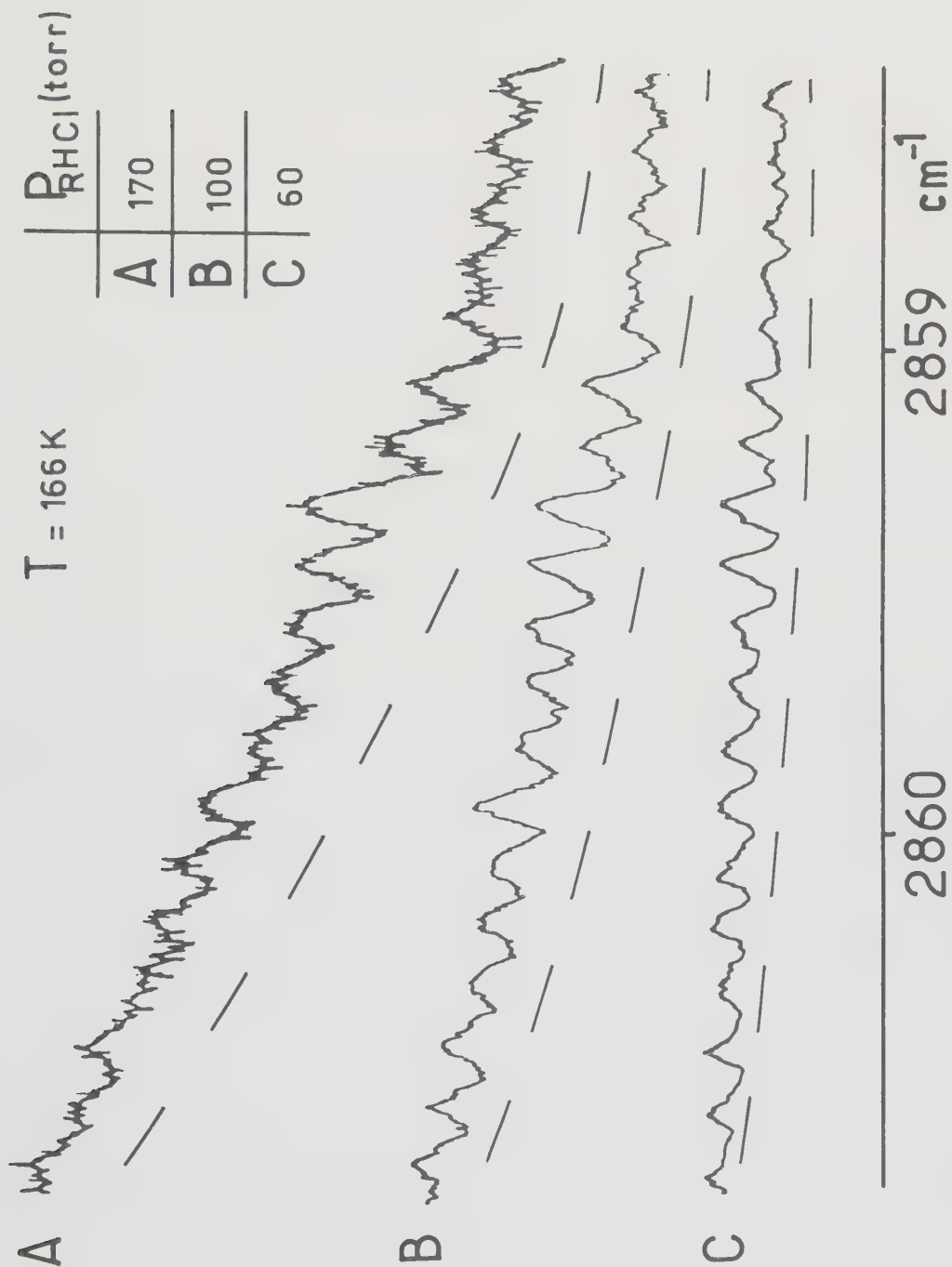


FIGURE 13

de la *figure 13*, nous avons trouvé un intervalle de 123mk ; autour de 2855 cm^{-1} nous avons mesuré 136mk et vers 2853 cm^{-1} , 127mk.

Les raies sont fines et sur le spectre C par exemple on peut estimer leur demi-largeur à mi-hauteur γ à environ 20mk.

4° - Spectre induit entre P_2 et P_3

L'aspect général du spectre induit entre P_2 et P_3 est différent de celui que nous venons de décrire. Il s'étend seulement sur 7 cm^{-1} de 2832 à 2839 cm^{-1} .

Son intensité est importante puisqu'au maximum du pic d'absorption situé à $2833,80 \text{ cm}^{-1}$, le coefficient d'absorption $k = \frac{1}{l} \log \frac{I_0}{I}$ peut être estimé à $0,00550 \text{ cm}^{-1}$ (lorsque l est exprimé en cm) , alors qu'entre P_1 et P_2 il était au maximum (à $2859,35 \text{ cm}^{-1}$) de $0,00200 \text{ cm}^{-1}$ (conditions expérimentales $P_{R \text{ HCl}} = 170 \text{ torr}$, $T = 166^\circ\text{K}$). Cette intensité augmente avec la pression de HCl et diminue lorsque la température croît.

Une structure, fine qui n'apparaît pas pour une pression de HCl $P_R = 170 \text{ torr}$, est enregistrée pour des pressions plus basses. Sur la *figure 14*, nous montrons l'évolution du spectre induit entre $2833,5$ et $2836,0 \text{ cm}^{-1}$ pour trois pressions de HCl (170, 87 et 50 torr) et pour une même température de 166°K (les trois spectres correspondants sont notés A, B et C). La distance entre les raies varie considérablement : de 54 à 38mk. De plus, nous n'avons pas pu résoudre le spectre situé entre $2833,80$ et $2834,70 \text{ cm}^{-1}$, même en abaissant la pression du gaz jusqu'à 40 torr.

Nous avons donc enregistré entre P_2 et P_3 un spectre induit très complexe ne présentant pas de structure régulière et qui est sûrement composé par la superposition d'un grand nombre de raies.

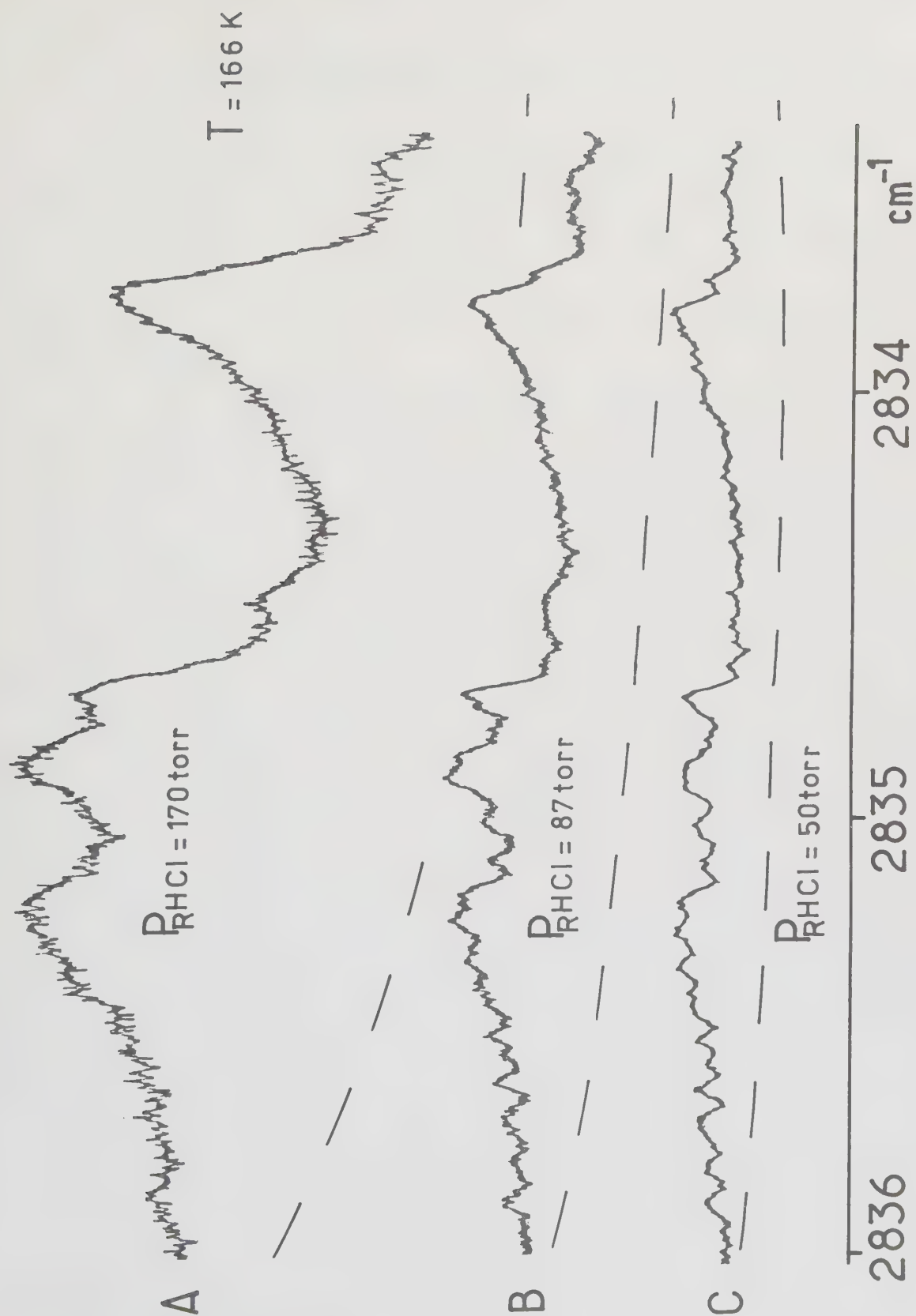


FIGURE 14

5° - Spectre induit dans la lacune centrale

Le spectre induit dans la lacune centrale est composé d'un très grand nombre de raies peu intenses et d'un groupe de raies plus intenses situées entre 2888 et 2891 cm^{-1} . D.H. RANK (4) avait déjà réalisé une étude sur ces dernières raies. Nous avons repris et complété cette étude.

Sur la *figure 15* est reproduit l'enregistrement de ces raies pour une pression de HCl de 200 torr et une température de 166°K. Les nombres d'onde mesurés aux maximums de ces raies figurent dans le *tableau II* ainsi que les résultats de D.H. RANK (4) (nous avons noté 1, 2 et 3 les raies étalonnées par cet auteur). Les nombres d'onde de ces raies induites, à la précision de nos mesures, ne varient ni avec la pression ni avec la température. C'est ainsi que pour des pressions de 87, 100, 150 et 200 torr, nous avons mesuré à la température de 166°K pour la raie n°1 respectivement les nombres d'onde 2890,598 cm^{-1} , 2890,602 cm^{-1} , 2890,606 cm^{-1} et 2890,623 cm^{-1} ; le résultat concernant la pression la plus élevée (200 torr) est certainement entaché d'une erreur importante car le recouvrement entre les composantes de cette raie devient particulièrement important ; c'est pourquoi nous avons attribué à la raie n°1 le nombre d'onde 2890,60 cm^{-1} . D.H. RANK a mesuré pour les trois raies, des nombres d'onde sensiblement différents de ceux que nous avons obtenus: l'écart entre nos valeurs et les siennes, soit environ 0,6 cm^{-1} , correspond à l'intervalle séparant deux à trois franges d'étalonnage. Ainsi le fait que les mesures de D.H. RANK aient été effectuées à une température de 195°K différente de la nôtre, 166°K, ne permet pas d'expliquer cet écart.

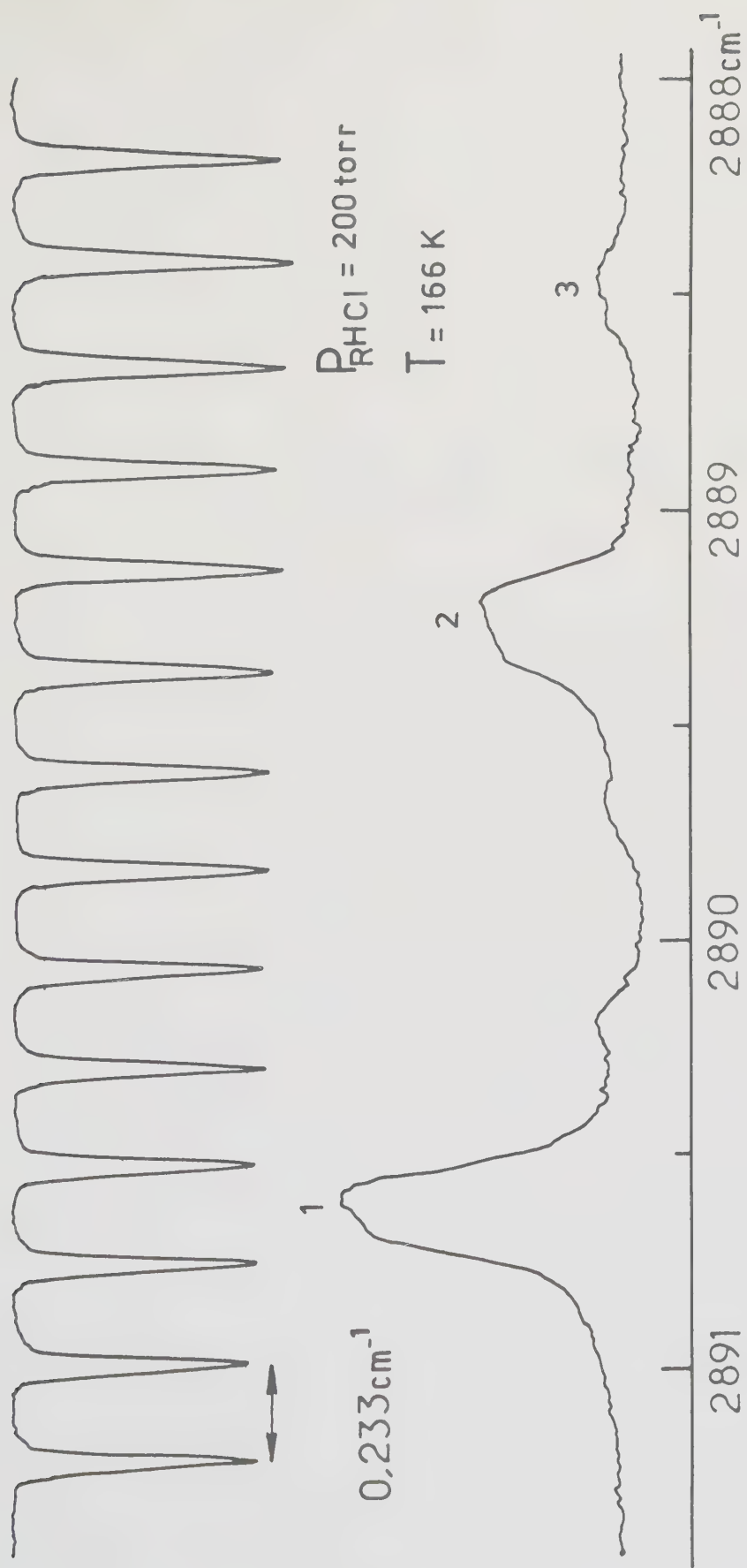


FIGURE 15

TABLEAU II

Nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , des raies induites dans HCl situées
entre 2 888 et 2 891 cm^{-1}

Nos résultats	D.H. RANK
(1) 2 890,60 2 890,21 2 889,69	2 891,2
(2) 2 889,22	2 889,8
(3) 2 888,47	2 889,0

En se basant sur les positions et les rapports d'intensités des trois raies, D.H. RANK avait attribué la raie induite n°1 au couple $H^{35}Cl - H^{35}Cl$, la raie n°2 au couple $H^{35}Cl - H^{37}Cl$, la raie n°3 au couple $H^{37}Cl - H^{37}Cl$. Les résultats que nous avons obtenus sont sensiblement en accord avec les siens : nous mesurons en particulier une distance de $2,13 \text{ cm}^{-1}$ entre les raies n°1 et n°3 (D.H. RANK $2,2 \text{ cm}^{-1}$) ce qui est en bon accord avec la distance de $2,1073 \text{ cm}^{-1}$ entre les centres des bandes rovibrationnelles fondamentales $\nu_{0 \rightarrow 1}$ de $H^{35}Cl$ et $H^{37}Cl$ (le centre de la bande de $H^{35}Cl$ est situé à $2885,9775 \text{ cm}^{-1}$). Nous avons trouvé que les intensités intégrées $S = \frac{1}{\sigma} \int_{\sigma} \text{Log} \frac{I}{I_0} d\sigma$ des trois raies étaient entre elles dans le rapport 1,0 , 0,50 et 0,08 (D.H. RANK : 1,0 , 0,6 et 0,1) ; l'attribution de l'origine des raies aux différents couples décrits ci-dessus, permet de calculer, en tenant compte du rapport des abondances naturelles de ^{35}Cl et ^{37}Cl (3,064), le rapport théorique entre les intensités des raies : 1,000 , 0,653 et 0,107.

La raie n°1 ($2890,60 \text{ cm}^{-1}$) est suffisamment intense pour que nous ayons pu étudier son évolution en fonction de la température et de la pression. Nous avons fait varier ces deux paramètres : les *figures 16 à 20* donnent les résultats caractéristiques de nos mesures.

- Sur la *figure 16* sont tracées les courbes $\text{Log } I_0/I = k \cdot l$ en fonction du nombre d'onde pour différentes températures (215, 205, 195, 186, 176 et $166^\circ K$) et pour une pression constante ($P_{R, HCl} = 160 \text{ torr}$). Ces courbes permettent de calculer l'intensité intégrée S de la raie : la *figure 17* montre que $\text{Log } S$ varie linéairement en fonction de $1/T$ (les deux droites correspondent à des pressions de HCl de 120 et 160 torr).

- La *figure 18* reproduit les courbes en I/I_0 en fonction du nombre d'onde pour différentes pressions P_R de HCl (61, 87, 160 et 200 torr) pour une température constante du gaz ($166^\circ K$). Nous avons porté sur la *figure 19* les valeurs de l'intensité intégrée S (exprimée en cm^{-2})

Raie n°1 (2890,60 cm⁻¹)

	T (°K)
a	215
b	205
c	195
d	186
e	176
f	166

P_{HCl} = 160 torr

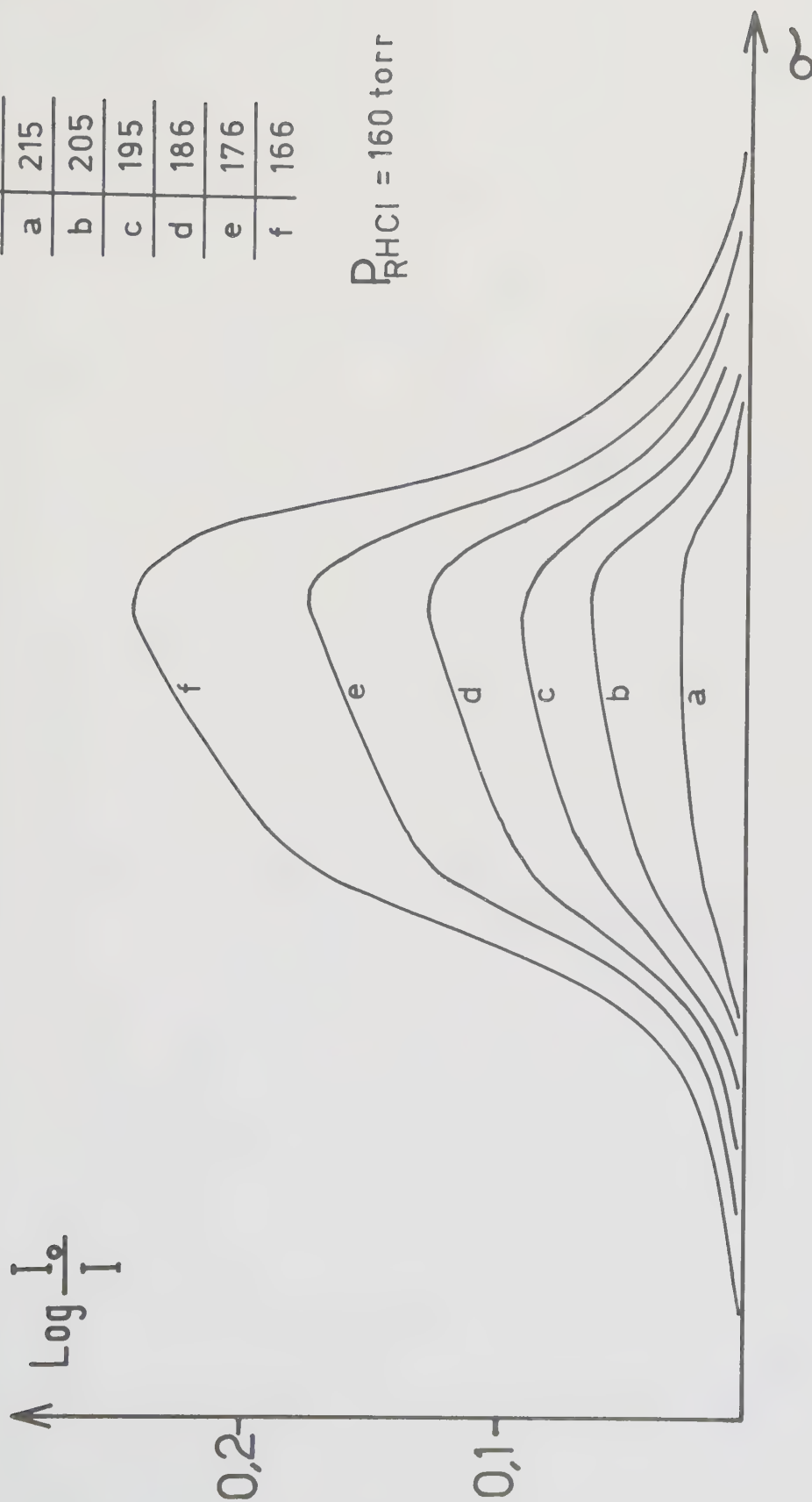


FIGURE 16

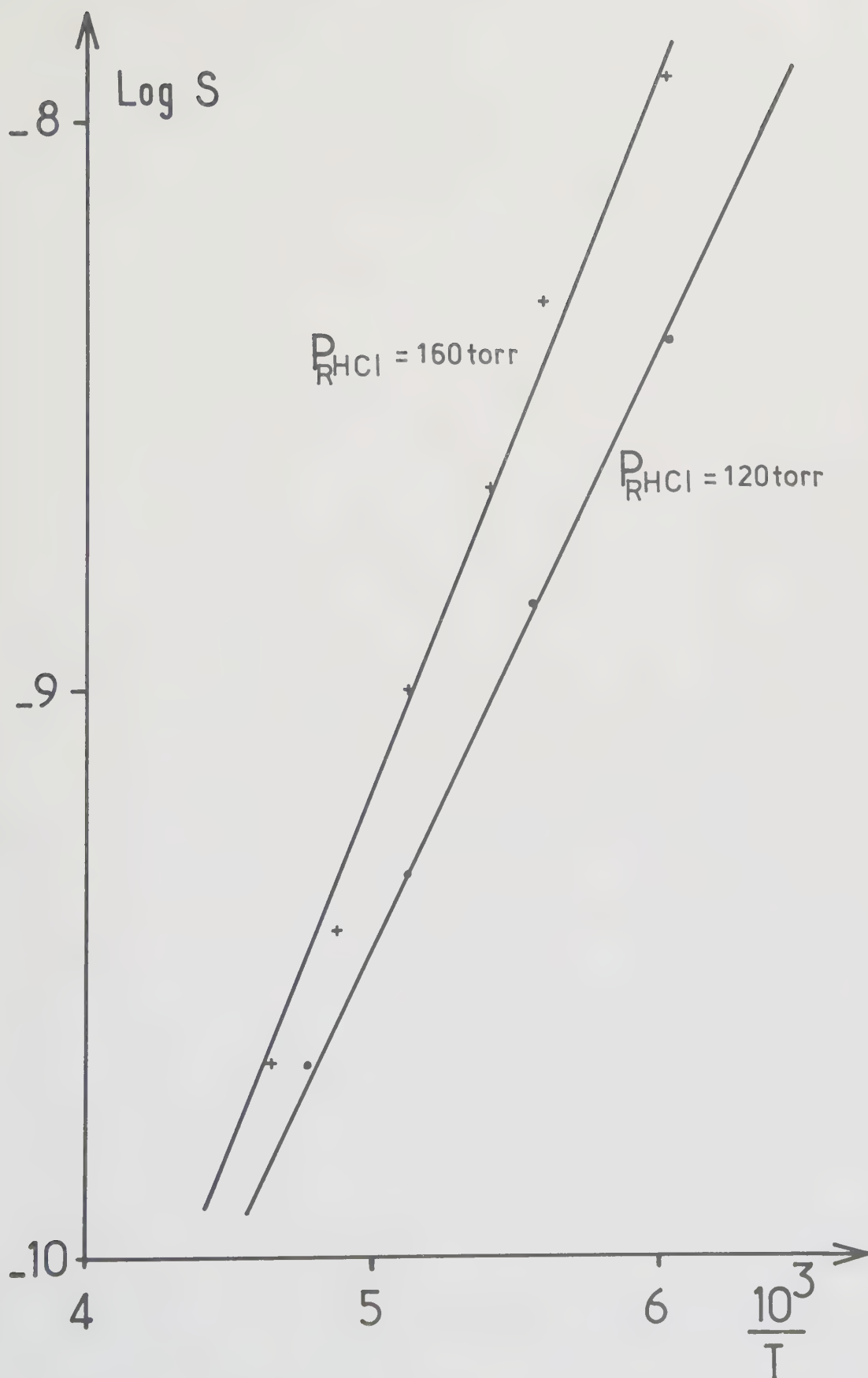
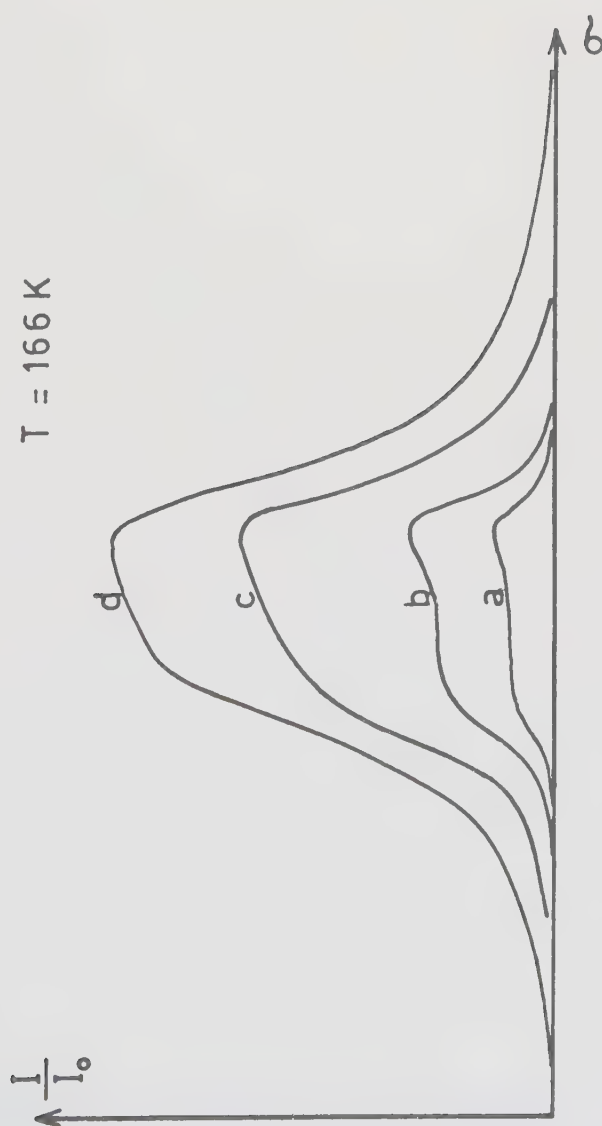


FIGURE 17

Raie n°1 (2890,60 cm⁻¹)



T = 166 K

	P_{HCl} (Torr)
a	61
b	87
c	160
d	200

FIGURE 18

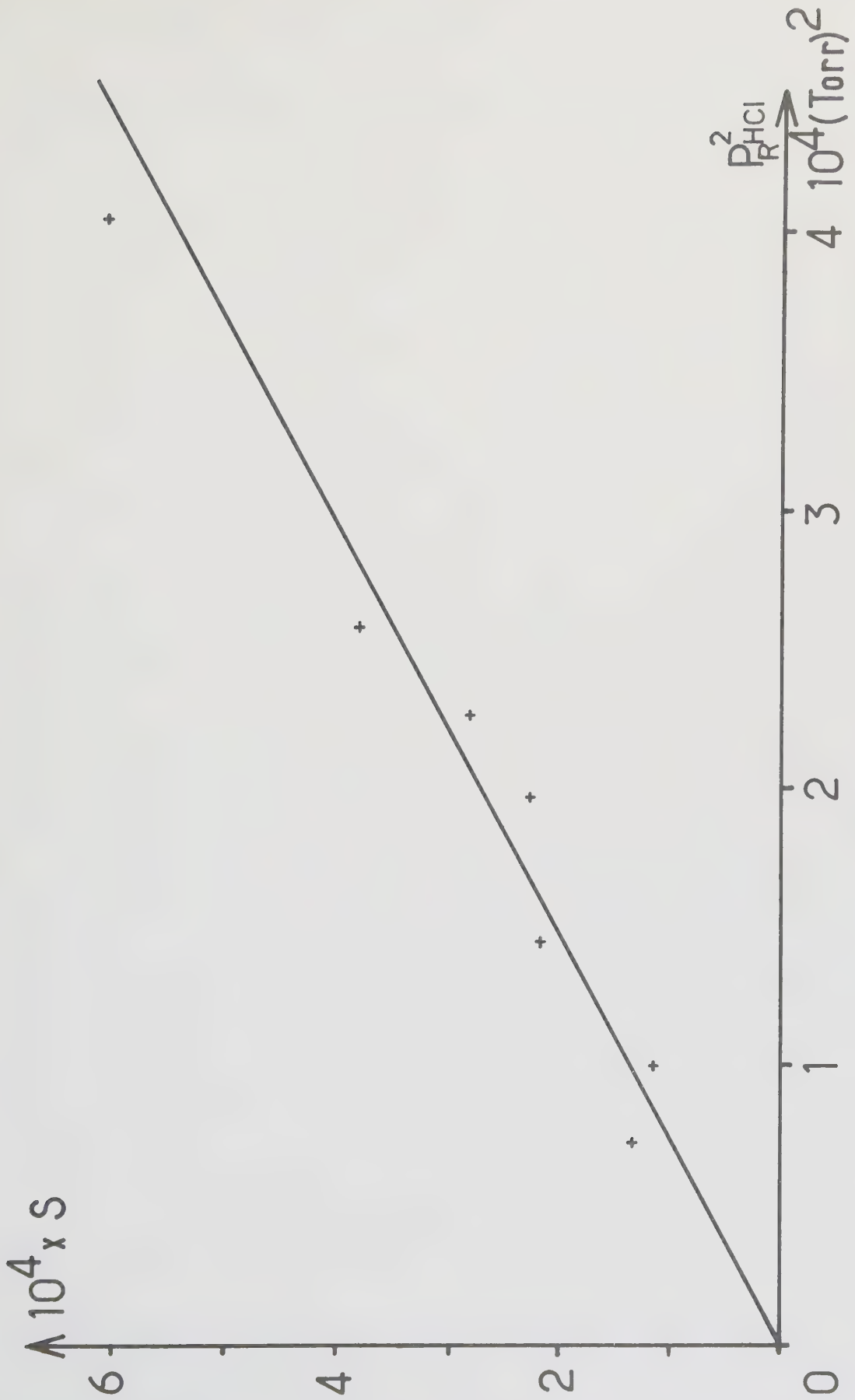


FIGURE 19

en fonction du carré P_R^2 de la pression de HCl : nous obtenons sensiblement une droite.

L'examen des courbes de la *figure 18* , en particulier celle correspondant à la pression de 61 torr, montre que cette raie n°1 n'est pas simple et qu'elle est donc une bande à plusieurs composantes. Nous avons donc tenté de décomposer cette bande en un nombre minimum de raies de largeur et de forme identiques. La *figure 20* montre la décomposition que nous avons obtenue en utilisant un analyseur de courbe : en retenant six raies composantes, distantes en moyenne de 35mk, nous avons reproduit exactement les contours enregistrés pour les pressions de 61, 120 et 160 torr ; pour la pression de 200 torr le sommet de la raie induite n°1 est bien reproduit par les mêmes raies composantes que pour les pressions inférieures mais pas sa base ; il faut remarquer qu'à cette pression les ailes des raies voisines empiètent sur la raie n°1 : il est donc difficile pour cette pression de déterminer le contour vrai et donc de la décomposer.

Nous avons mesuré les largeurs des raies composantes, après avoir effectué les corrections dues à la fonction d'appareil du SISAM. Nous avons obtenu les valeurs de 18, 57, 78 et 108mk pour la demi-largeur à demi-hauteur γ des raies correspondant respectivement aux pressions de 61, 120, 160 et 200 torr. En portant ces résultats sur la *figure 21*, nous constatons que γ varie linéairement en fonction de la pression P_R de HCl et donc de la densité de HCl (remarquons que nous avons estimé le γ des raies induites entre P_1 et P_2 pour une pression de 60 torr et une température de 166°K à environ 20mk ce qui est une valeur très proche des 18mk mesurés ci-dessus).

En étudiant ces largeurs pour différentes températures, nous n'avons pas constaté de variations significatives : ceci est sans doute dû au fait que le domaine de variation de la température de 166 à 215°K est trop restreint.

Raie ν_1 ($2890,60\text{cm}^{-1}$)

$T=166\text{ K}$

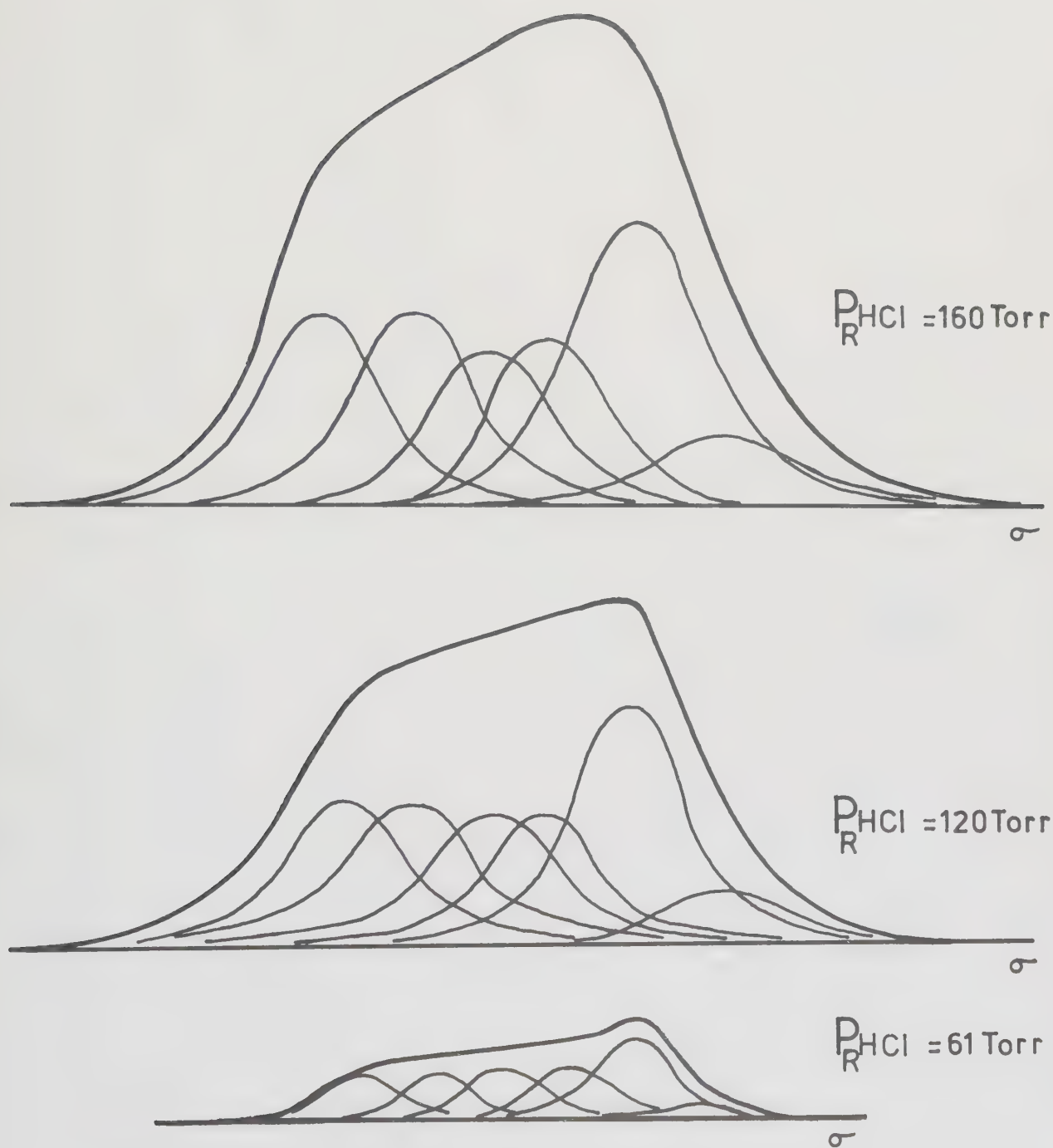


FIGURE 20

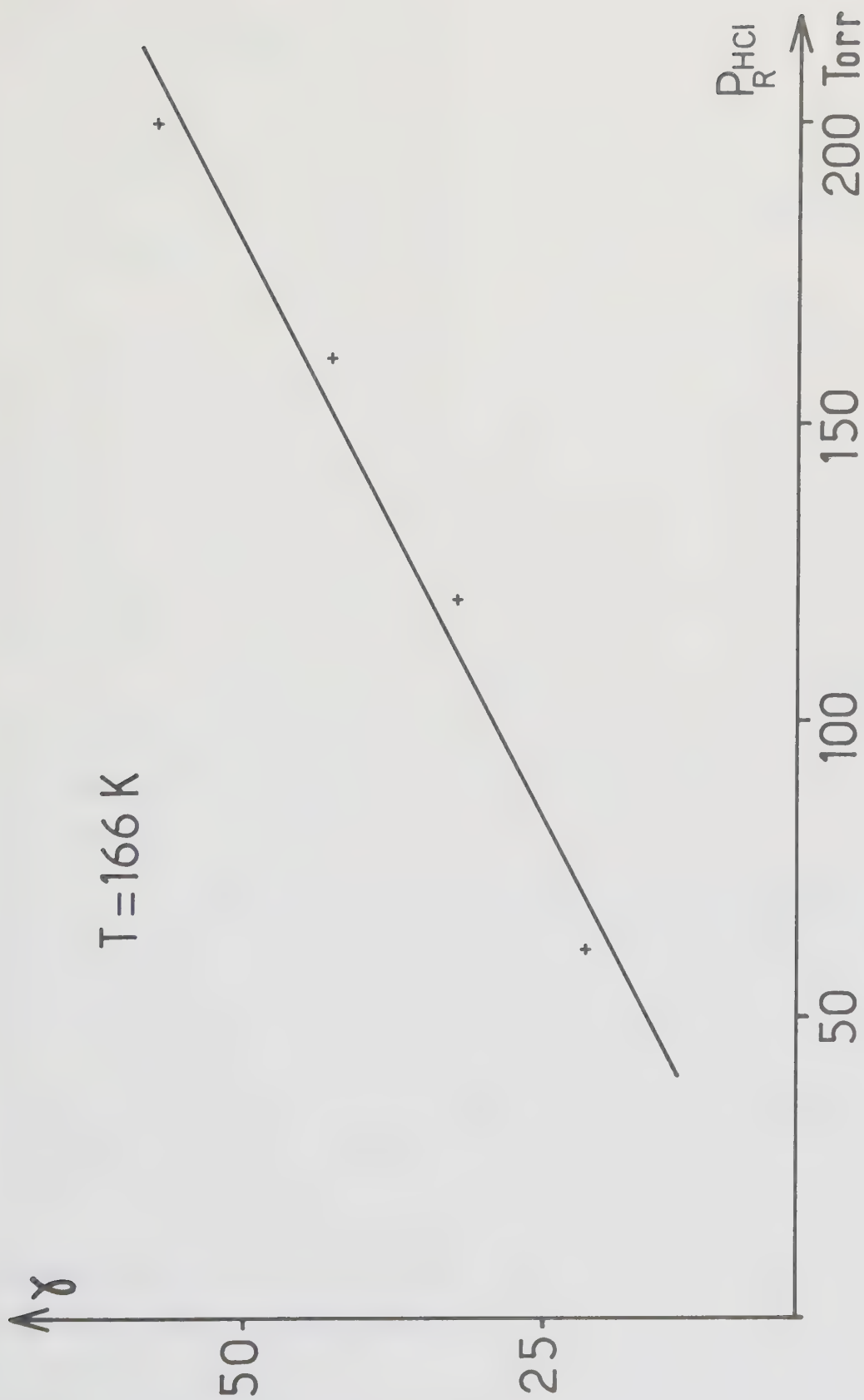


FIGURE 21

6° - Conclusion

Nous pouvons donc résumer les caractéristiques essentielles du spectre d'absorption induit dans le HCl pur à basse température. On peut le décomposer en trois parties principales :

- un spectre induit dans la lacune centrale décalé vers les grands nombres d'onde par rapport au centre de la bande de vibration fondamentale de HCl. Les raies de cette bande induite ont une intensité intégrée S qui varie linéairement en fonction du carré P_R^2 de la pression de HCl et le logarithme de cette même quantité S est une fonction linéaire de l'inverse de la température. La largeur des raies composantes varie linéairement en fonction de la pression P_R de HCl.

- un spectre compris entre 2846 et 2875 cm^{-1} , situé dans sa plus grande partie entre les raies rovibrationnelles P_1 et P_2 présentant une structure fine régulière : la distance entre les raies variant de 123 à 136 mk .

- un spectre entre 2833,5 et 2836 cm^{-1} , partie la plus intense du spectre induit, présentant pour les plus basses pressions de HCl une structure fine mais irrégulière.

Ces deux derniers spectres voient leur intensité croître avec la pression et décroître avec la température sans que nous ayons pu déterminer exactement la variation en fonction de ces deux paramètres.

- il existe en outre de nombreuses autres raies dont la plupart sont de faible intensité et sur lesquelles nous n'avons pas pu effectuer de mesures quantitatives.

2 - Etude du mélange HCl-DCI

L'étude du spectre induit dans le HCl pur se poursuit naturellement par l'étude du mélange HCl-DCI, le DCI étant une molécule aux propriétés et caractéristiques très voisines de celles du HCl.

1° - Spectre d'absorption induit dans la lacune centrale

On observe deux raies situées dans la lacune centrale de la bande $\nu_{0 \rightarrow 1}$ du HCl. Ces deux raies avaient déjà été observées par

. RANK (4). Nous donnons sur la *figure 22* un enregistrement effectué pour une pression partielle de HCl de 80 torr et une pression partielle de DCI de 170 torr, la température du mélange étant abaissée à 166°K. La raie la plus intense, qui n'est pas symétrique, est située à $2884,80 \text{ cm}^{-1}$ l'autre raie à $2882,69 \text{ cm}^{-1}$. On peut remarquer sur cet enregistrement que les deux raies situées à $2890,60$ et $2889,22 \text{ cm}^{-1}$ et que nous avons décrites plus haut dans le spectre induit dans le HCl pur (voir la *figure 15* en particulier), persistent sur cet enregistrement. Nous trouvons encore un écart (de $0,3$ à $0,4 \text{ cm}^{-1}$) entre nos mesures de nombres d'onde et celles de D.H. RANK.

Nous avons étudié l'évolution de la raie située à $2884,80 \text{ cm}^{-1}$, en fonction de la température et des pressions partielles des gaz constituant le mélange.

- A température constante (166°K) et pour une pression de HCl de 80 torr, nous avons fait varier la pression partielle de DCI de 80 à 160 torr : l'intensité intégrée S varie proportionnellement au produit des pressions partielles P_R des constituants (*figure 23*).

$P_{\text{HCl}} = 80 \text{ torr}$

$P_{\text{DCI}} = 170 \text{ torr}$

$T = 166 \text{ K}$

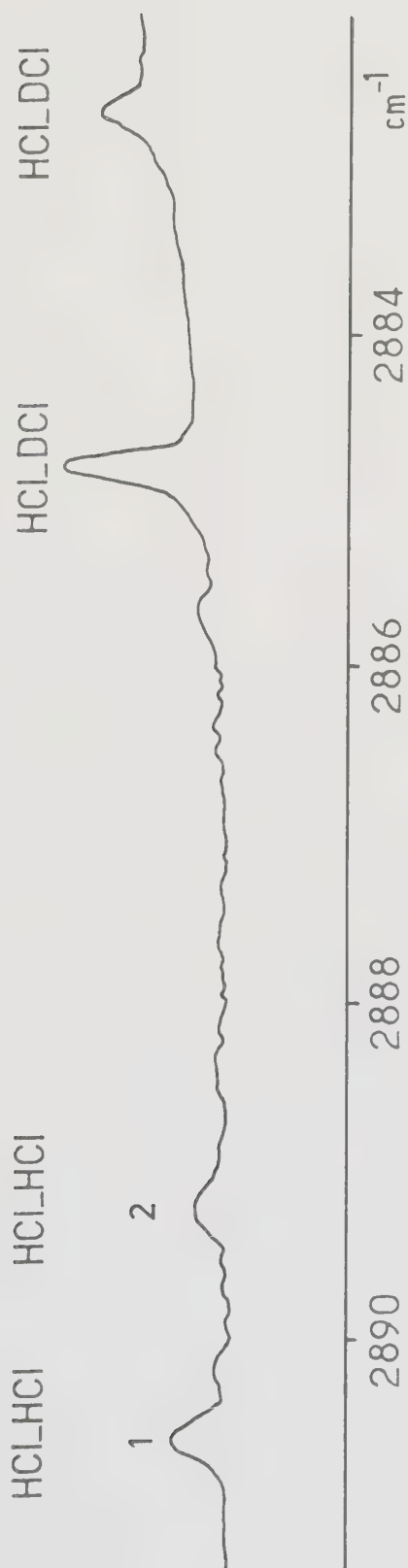


FIGURE 22

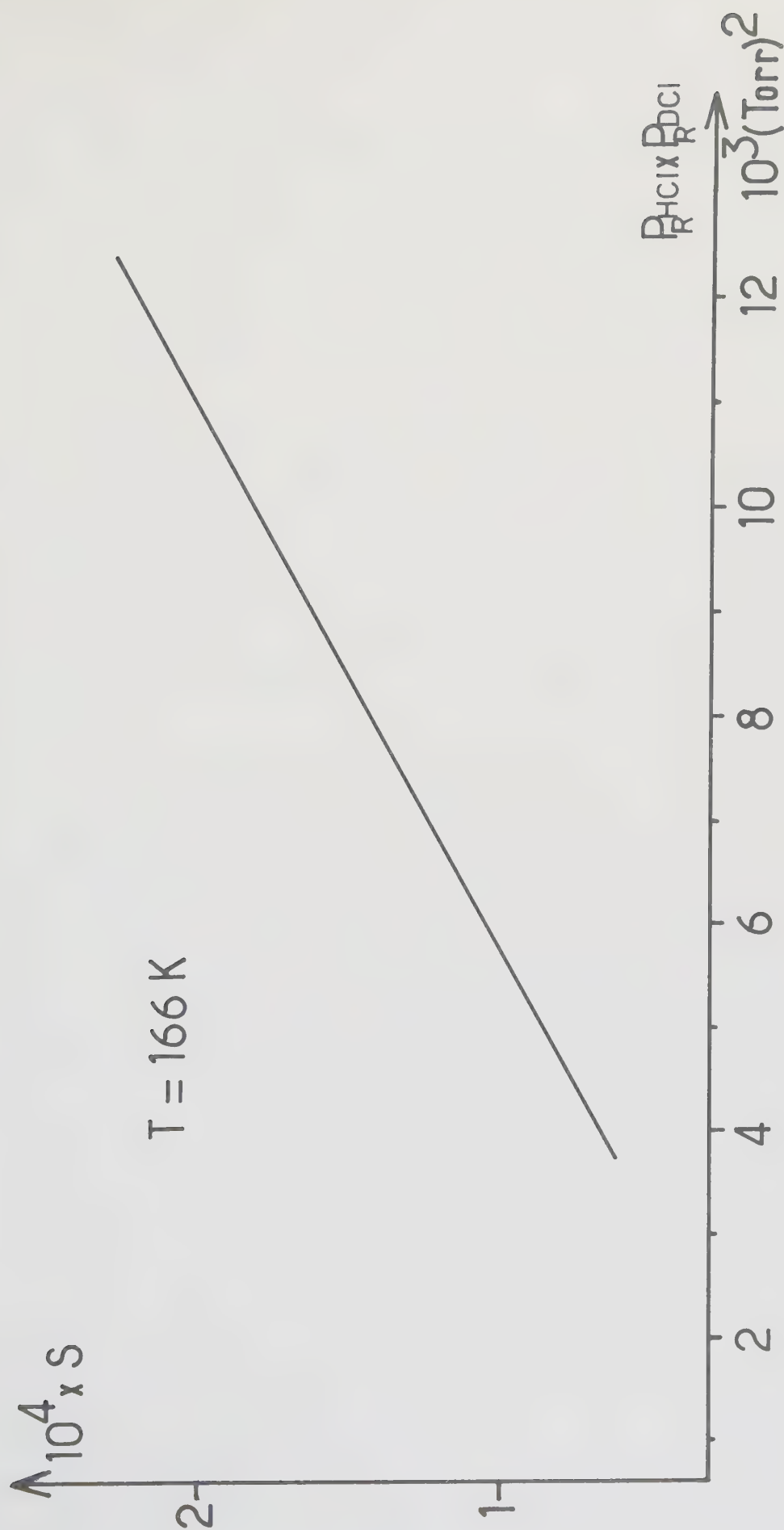


FIGURE 23

- Pour un mélange de 80 torr de HCl et de 160 torr de DCl nous avons fait varier la température de 166° à 205°K : la courbe de la *figure 24* montre la variation du logarithme de l'intensité intégrée (Log S) en fonction de l'inverse de la température (l'intensité S varie linéairement en fonction de 1/T).

La distance entre les deux raies induites est de $2,11 \text{ cm}^{-1}$; le rapport des intensités intégrées des deux raies a été mesuré égal à 3,1 : la distance entre les centres des bandes $\nu_{0 \rightarrow 1}$ de H^{35}Cl et H^{37}Cl est, nous l'avons déjà vu, de $2,1073 \text{ cm}^{-1}$ et le rapport des abondances naturelles de ^{35}Cl et de ^{37}Cl de 3,064. On peut donc attribuer la raie située à $2884,80 \text{ cm}^{-1}$ au couple $\text{H}^{35}\text{Cl}-\text{DCl}$ et l'autre au couple $\text{H}^{37}\text{Cl}-\text{DCl}$.

2° - Spectre induit entre les raies P_1 et P_2

Nous avons observé entre les raies rovibrationnelles P_1 et P_2 un spectre d'absorption induit par la présence du DCl. Ce spectre est intense. Sur la *figure 25* nous donnons une reproduction de ce spectre induit ($P_{\text{R HCl}} = 60 \text{ torr}$, $P_{\text{R DCl}} = 180 \text{ torr}$, $T = 166^\circ\text{K}$). Ce spectre se superpose à celui, intense, induit dans le HCl pur situé dans la même région spectrale (voir la *figure 9*) : ceci en rend son étude très difficile car, pour minimiser l'importance du spectre dû au HCl lui-même, il est nécessaire que la pression partielle de DCl soit beaucoup plus élevée que celle de HCl (celle-ci doit toutefois rester relativement faible). Ceci rend l'étude d'une structure fine quasiment impossible. Nous avons toutefois pu mesurer une distance de 160mk entre des raies qui pourraient être l'amorce d'une telle structure fine.

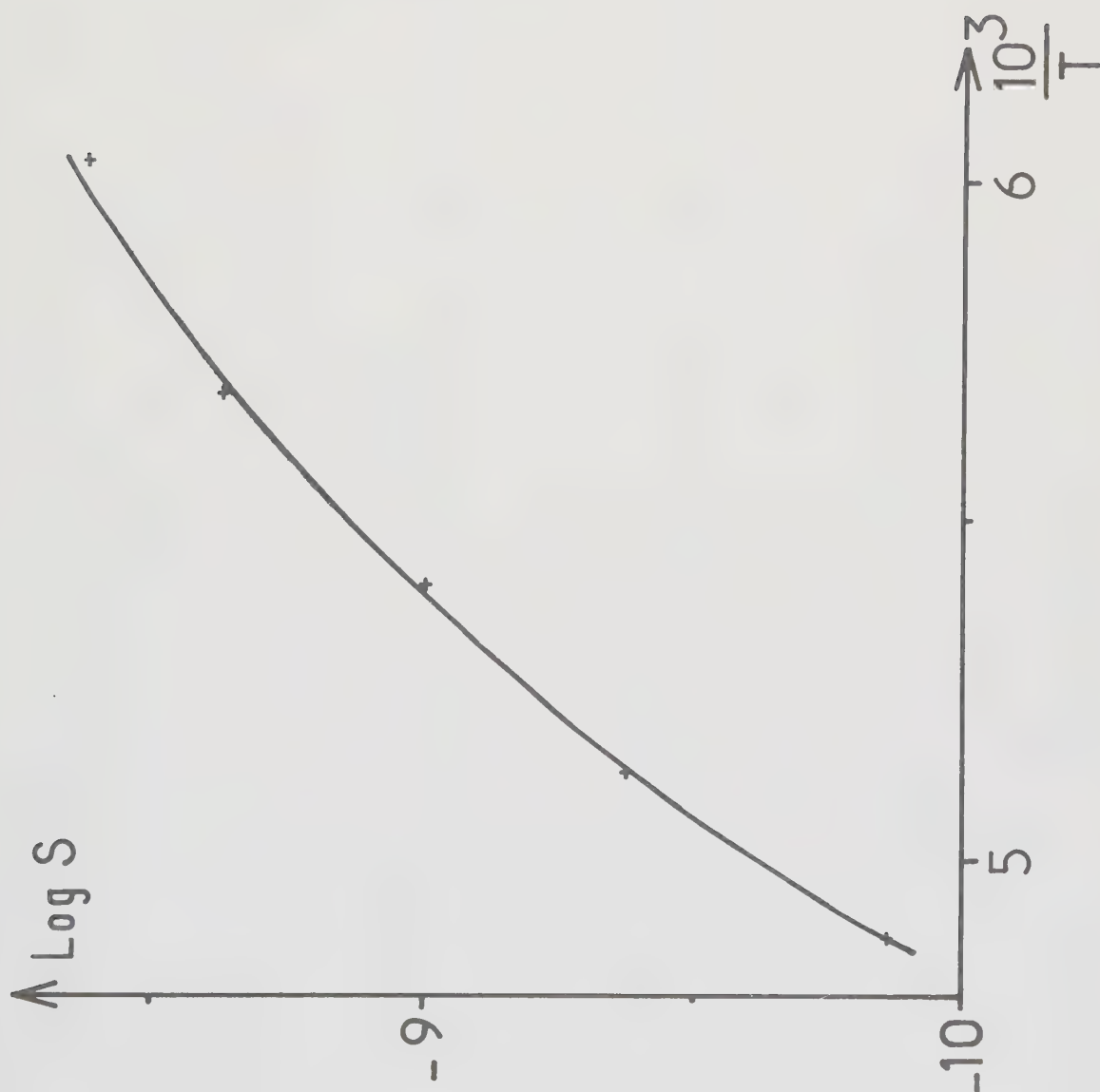


FIGURE 24

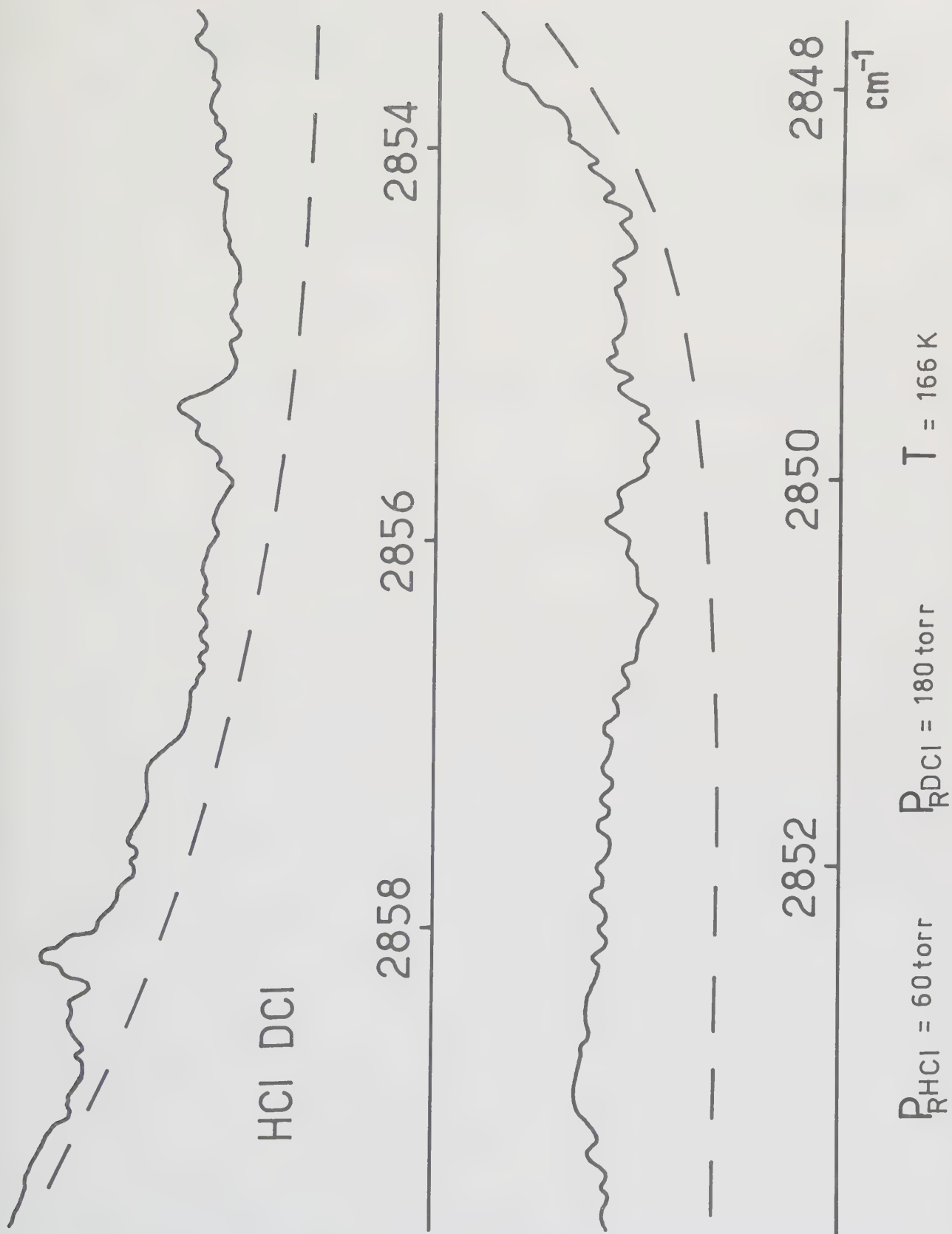


FIGURE 25

Dans les mêmes conditions expérimentales nous n'avons pas observé de structure induite superposée au spectre induit dans le HCl pur entre les raies rovibrationnelles P_2 et P_3 . Nous n'avons pas observé d'autres raies induites par le DCl dans l'ensemble du domaine spectral exploré (de 2775 à 3000 cm^{-1}).

3 - Comparaison entre les spectres induits dans le HCl pur et le mélange HCl-DCl

Les spectres induits dans le HCl pur et le mélange HCl-DCl présentent un certain nombre de particularités communes mais aussi des différences.

Les raies induites dans la lacune centrale semblent être de même nature tant par leur forme, les distances qui existent entre elles dans chaque spectre que par leurs intensités respectives : ceci permet d'attribuer leur origine à des interactions entre les différentes variétés isotopiques de HCl (H^{35}Cl et H^{37}Cl). Il existe toutefois une différence essentielle dans la position des spectres induits par rapport au centre de la bande de vibration fondamentale de HCl : dans le cas du HCl pur, les raies sont décalées vers les grands nombres d'onde, dans le cas du mélange HCl-DCl vers les courts nombres d'onde quoique d'une quantité en valeur absolue beaucoup plus faible ($1,18\text{ cm}^{-1}$ au lieu de $4,62\text{ cm}^{-1}$ pour les deux raies les plus intenses).

Quant aux spectres induits vers les courts nombres d'onde il en existe un seul, dans le cas du mélange HCl-DCl, situé entre les raies P_1 et P_2 et deux situés de part et d'autre de la raie P_2 dans le cas du HCl pur.

B - ETUDE DES MELANGES HCl-HYDRACIDES

Nous avons complété notre étude sur les bandes induites dans le HCl pur ou mélangé au DCl par l'enregistrement de spectres d'absorption induits dans les mélanges HCl-HBr, HCl-DBr et HCl-HI.

1 - Etude du mélange HCl-HBr

Le spectre induit dans ce mélange avait déjà été étudié dans le même domaine spectral par M. ATWOOD (8). Il avait observé une bande induite entre les raies rovibrationnelles P_1 et P_2 de la bande $\nu_{0 \rightarrow 1}$ du HCl. Cet auteur, qui a effectué ses enregistrements à une température de 195°K et qui a utilisé un spectromètre de moyenne résolution, n'avait pas observé de structure particulière dans la bande induite.

Nous avons observé un spectre induit entre les raies P_2 et P_3 . Sur la *figure 26* nous donnons la reproduction d'un enregistrement (noté A) obtenu pour des pressions partielles de 100 torr de HCl et de 120 torr de HBr à une température de 176°K. En comparant ce spectre à celui noté B sur la même figure, et qui correspond au spectre induit dans le HCl pur pour une pression $P_{R \text{ HCl}}$ de 170 torr à une température de 166°K, on constate que le spectre induit est modifié par la présence de HBr qui se caractérise par trois nouvelles absorptions : l'une très faible à $2833,5 \text{ cm}^{-1}$, une beaucoup plus importante entre $2835,8$ et 2837 cm^{-1} et enfin une dernière beaucoup plus intense entre $2837,8$ et $2840,5 \text{ cm}^{-1}$; l'intensité de cette dernière, à son maximum d'absorption, est comparable à celle induite dans le HCl pur à 2834 cm^{-1} .

Il ne nous a pas été possible d'étudier la bande induite située autour de 2836 cm^{-1} car dans le même domaine spectral le spectre d'absorption induit dû au HCl lui-même est encore très intense. Par contre, autour de

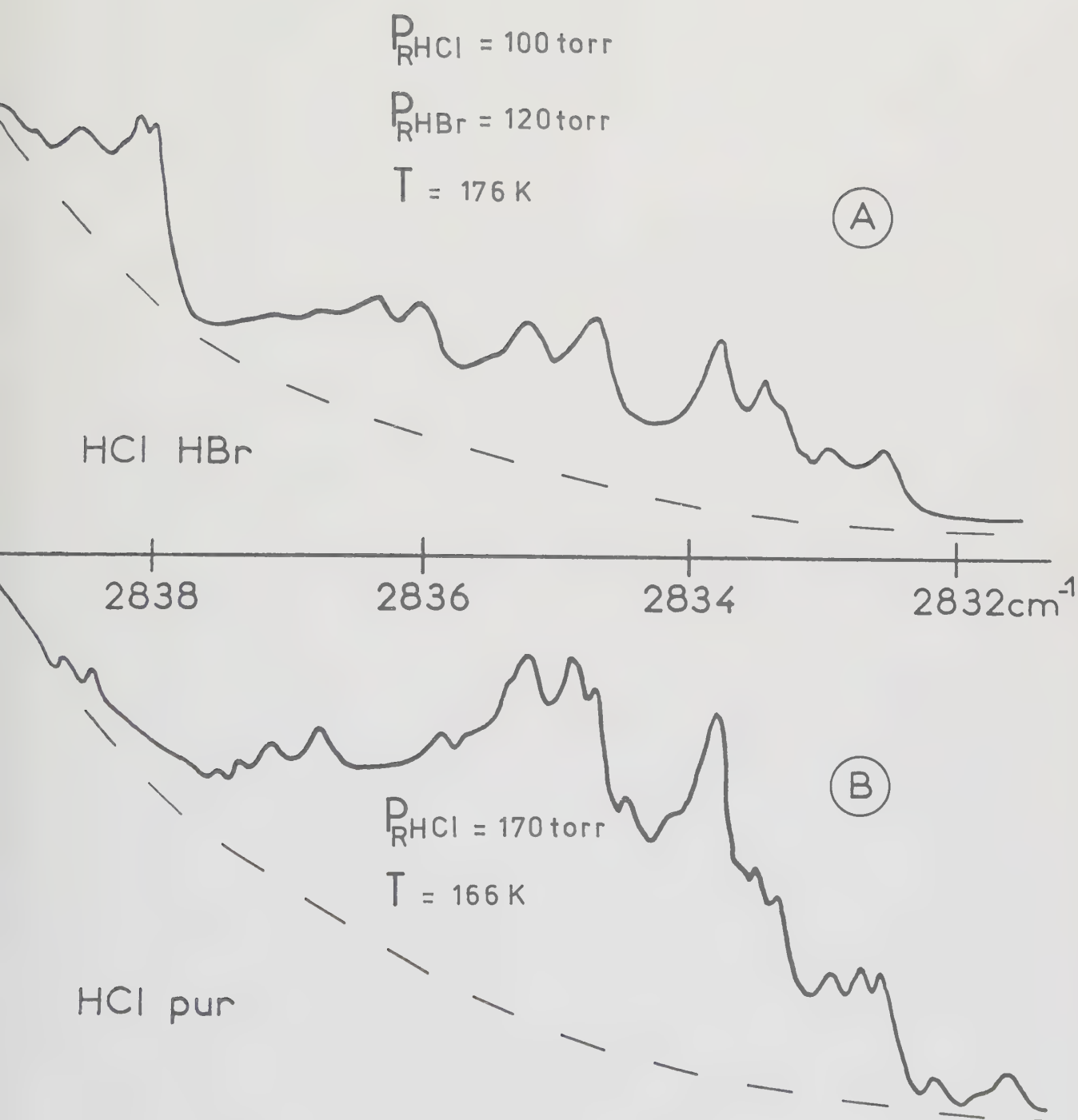


FIGURE 26

2838 cm^{-1} en abaissant suffisamment la pression de HCl (en fait pour des pressions $P_{\text{R HCl}}$ inférieures à 50 torr) les seules raies induites ayant une intensité non négligeable sont celles dûes à la présence de HBr.

Dans ces conditions, nous avons pu enregistrer dans ce domaine un spectre présentant une structure fine.

Sur la *figure 27* nous donnons la reproduction d'un enregistrement effectué pour des pressions partielles de HCl de 43 torr et de HBr de 40 torr à la température de 166°K . Les deux maximums d'absorption sont situés respectivement à $2838,004$ et $2838,109 \text{ cm}^{-1}$. La structure fine présente une certaine régularité et on peut mesurer une distance moyenne entre raies d'environ 60mk . Toutefois un spectre enregistré pour des pressions partielles de HCl de 15 torr et une pression de HBr de 35 torr à la température de 166°K nous a montré que cette structure fine était en fait très complexe.

Nous avons constaté aussi qu'en augmentant la pression de HBr (ou celle de HCl, ou les deux à la fois), la structure fine disparaissait tandis que l'intensité du spectre induit augmentait. De plus lorsque la température du mélange HCl-HBr était augmentée, cette intensité diminuait. L'estimation de l'absorption qu'il y aurait dans le domaine spectral, en l'absence de bandes induites dues au HBr, est entachée d'une grande incertitude, (l'absorption entre les raies rovibrationnelles de HCl due aux pieds de celles-ci ainsi qu'aux raies induites dans le HCl pur, est modifiée par la présence de HBr); ceci ne nous a pas permis d'effectuer de mesures quantitatives d'intensité et donc de déterminer les lois de variations de celle-ci en fonction des pressions relatives des gaz du mélange et de la température.

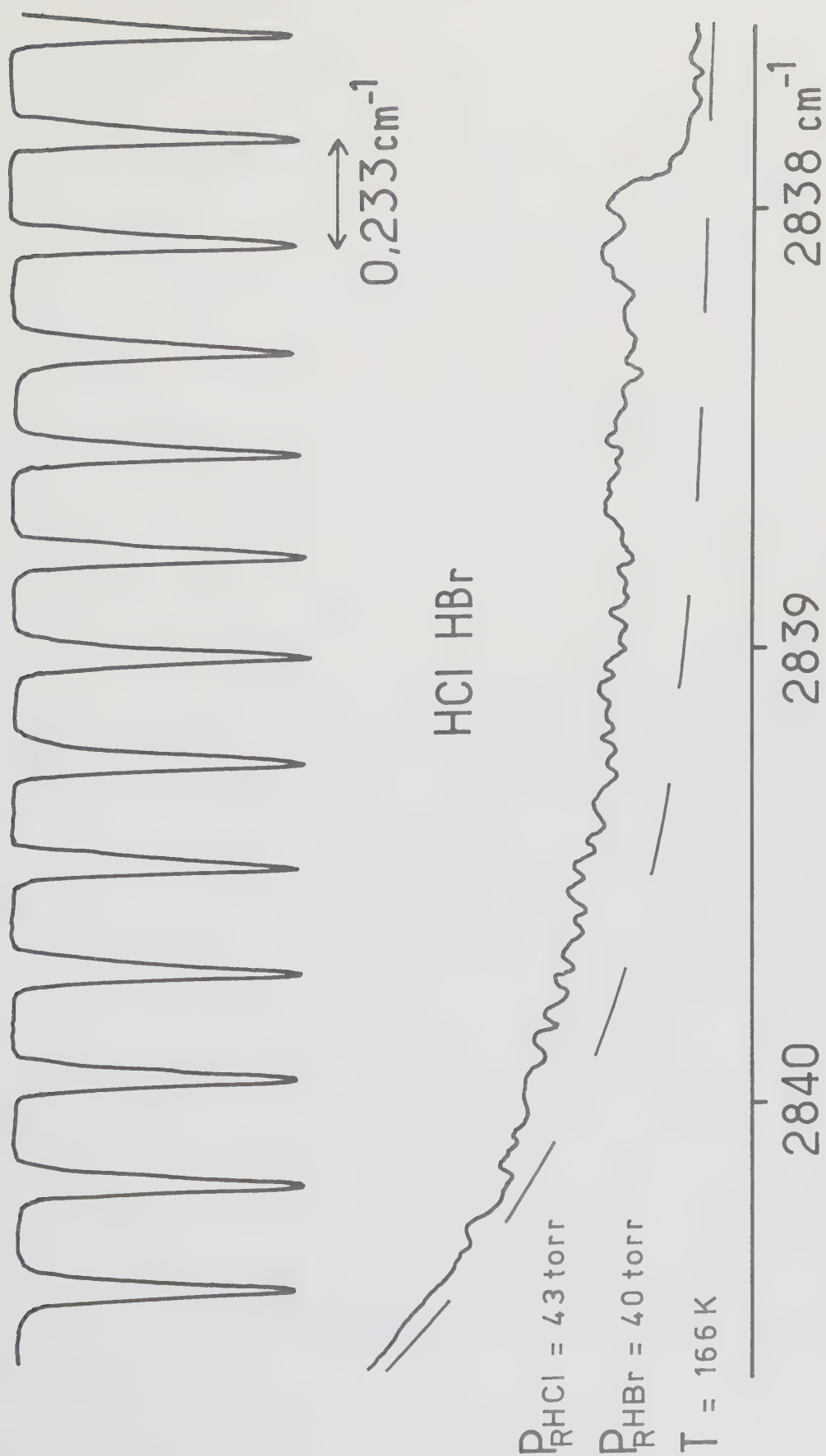


FIGURE 27

Nous avons remarqué que la distance entre les maximums d'absorption des deux principales bandes d'absorption induites dans le mélange HCl-HBr est d'environ 2cm^{-1} ; en raison de l'absence de mesures précises d'intensité, ce résultat ne nous permet pas d'attribuer ces bandes à des couples de molécules contenant les différentes variétés isotopiques de HCl.

Aucune nouvelle raie induite que l'on puisse attribuer à la présence du HBr n'a été observée entre 2775 et 3000 cm^{-1} et donc en particulier dans la lacune centrale de HCl.

2 - Etude du mélange HCl-DBr

Nous avons enregistré un spectre induit dû à la présence du DBr uniquement dans la même région spectrale que pour le mélange HCl-HBr, plus précisément entre 2836 et 2840 cm^{-1} . L'intensité du spectre induit est faible mais supérieure à celle du spectre induit qui pourrait être attribué à la présence dans les mélanges, des molécules de HBr (la pureté du DBr que nous avons utilisé était seulement de l'ordre de 98%). Nous n'avons pas enregistré de structure fine : il faut remarquer que nous avons observé ce spectre pour une pression (assez élevée) de DBr de 100 torr alors que la pression de HCl était seulement de 50 torr afin de minimiser l'intensité des raies induites dues au HCl lui-même et situées entre 2836 et 2838 cm^{-1} (la température étant de 176°K). Dans ces conditions et aussi pour les mêmes raisons que dans le cas du mélange HCl-HBr, nous n'avons pas pu effectuer de mesures quantitatives sur ce spectre induit.

3 - Etude du mélange HCl-HI

Les propriétés physiques du gaz iodhydrique HI ne nous ont pas permis d'effectuer des enregistrements à très basse température : en effet la tension de vapeur à 213°K de HI est de 230 torr environ. Nous montrons sur la *figure 28* un enregistrement, noté A, correspondant à des pressions partielles de HCl de 180 torr et de HI de 176 torr pour une température du mélange abaissée à 215°K ; sur la même figure nous donnons l'enregistrement, noté B, dans le même domaine spectral effectué pour une pression de HCl pur de 180 torr à la même température de 215°K. Il existe donc une absorption induite autour de 2830 cm^{-1} et due à la présence de HI. Les trois principaux maximums d'absorption sont situés respectivement à 2830,00 2829,80 et $2829,63\text{ cm}^{-1}$. L'intensité du spectre induit décroît lorsque la température du mélange augmente ; de même cette intensité diminue lorsque les pressions partielles des gaz constituant le mélange diminuent.

Nous n'avons pas observé entre $2875\text{ et }3000\text{ cm}^{-1}$ d'autres raies induites dues à la présence de HI.

4 - Conclusion

En mélangeant HCl soit avec HBr, DBr ou HI, nous n'avons observé de spectres induits dû à la présence de ces divers gaz qu'uniquement entre les raies rovibrationnelles P_2 et P_3 de la bande $\nu_{0\rightarrow 1}$ de HCl (plus précisément entre 2829 et 2841 cm^{-1}). Ces bandes induites sont décalées vers les courts nombres d'onde par rapport au centre de la bande de vibration fondamentale de HCl. Nous n'avons pas observé, dans le cas de ces trois mélanges, de raies induites dans la lacune centrale, contrairement au cas du HCl pur et du mélange HCl-DCl.

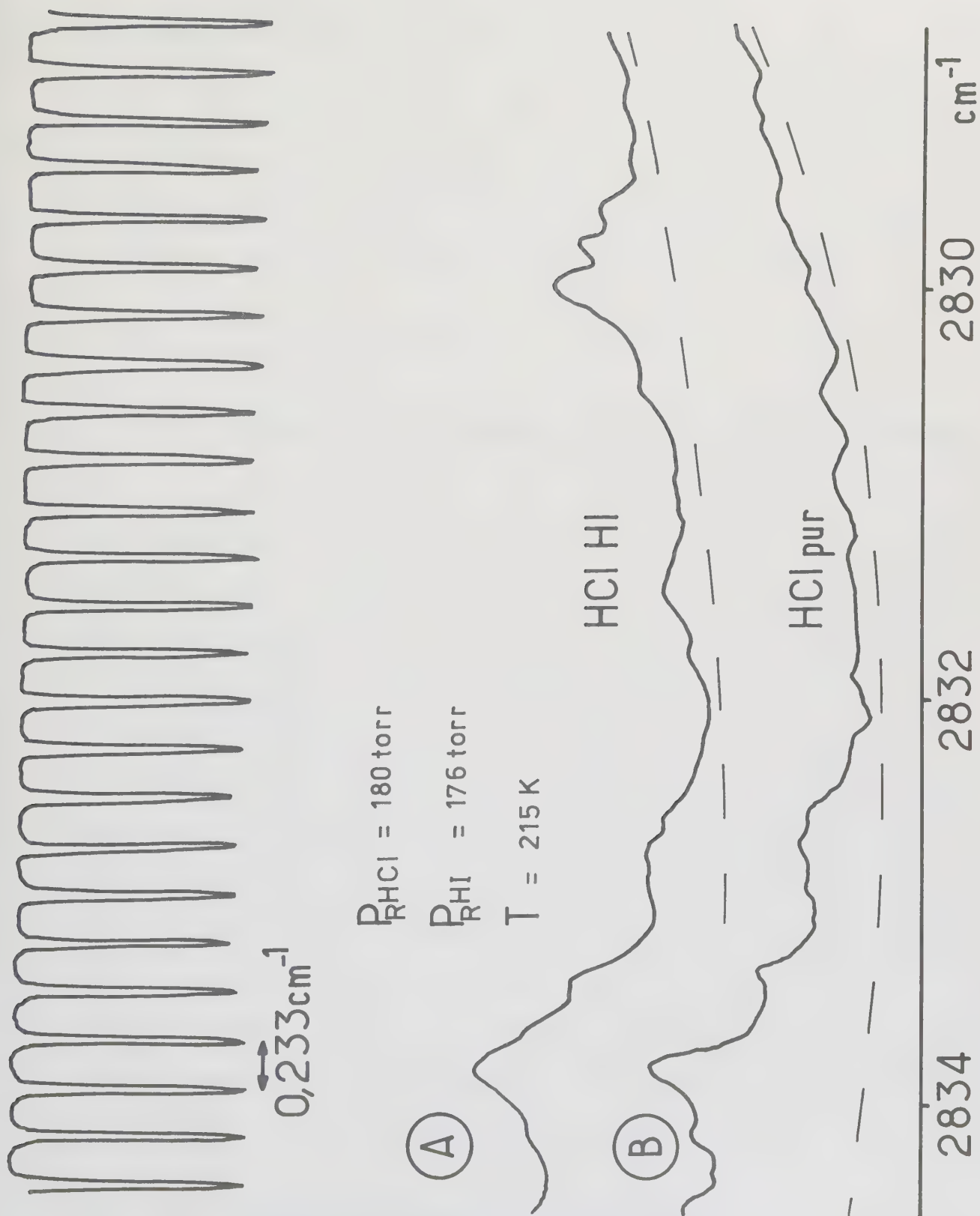


FIGURE 28

C - PREMIERES CONCLUSIONS SUR CES RESULTATS

Les résultats que nous venons de décrire nous permettent de tirer un certain nombre de conclusions quant à l'origine des spectres d'absorption induits que nous avons enregistrés. Nous donnons tout d'abord, sur la *figure 29* un tableau récapitulatif schématique de ces spectres.

1 - HCl-pur et mélange HCl-DCI

1° - Evolution de l'intensité intégrée S en fonction de la pression P_R

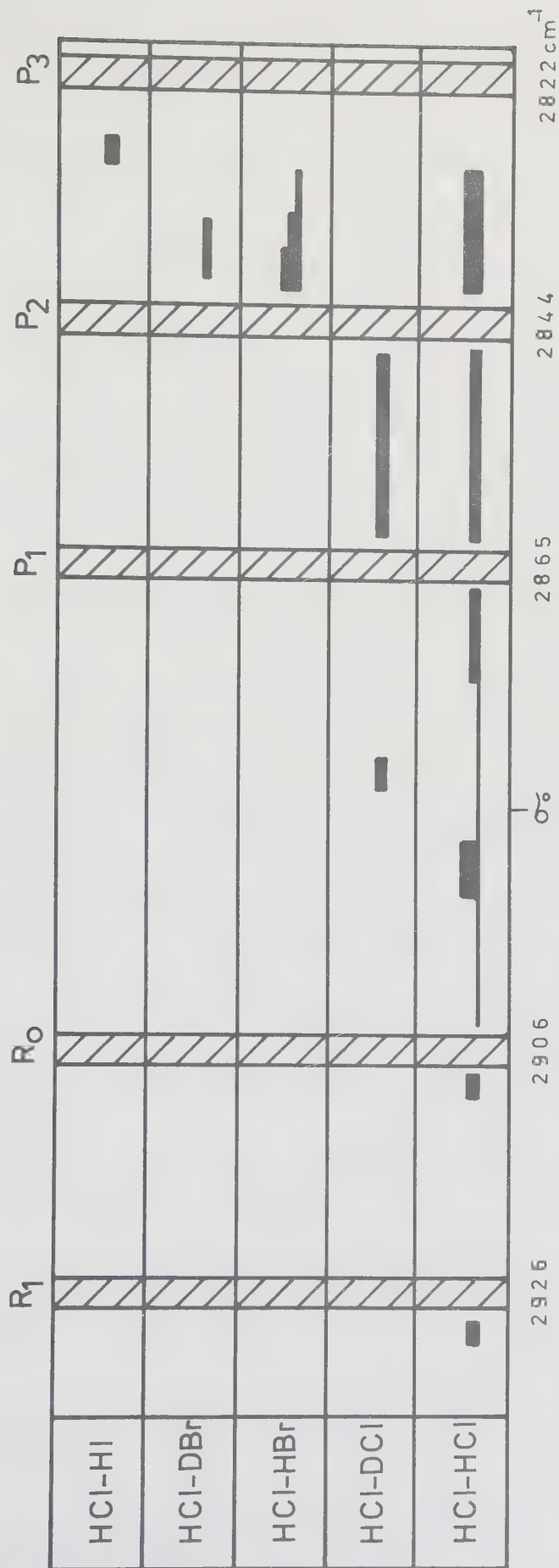
Nous avons montré qu'à température constante l'intensité intégrée S des raies induites dans la lacune centrale variait proportionnellement au carré de la pression P_R de HCl, dans le cas du HCl pur, au produit des pressions partielles $P_{R \text{ HCl}}$ et $P_{R \text{ DCI}}$, dans le cas du mélange HCl-DCI. L'intensité S est donc proportionnelle au carré de la densité de HCl ou au produit des densités de HCl et de DCI. Comme l'a montré en particulier H.L. WELSH (16) ce résultat indique que cette absorption induite est caractéristique d'une collision binaire (ou à deux corps). Les raies induites dans le cas du HCl pur sont donc caractéristiques d'un phénomène lié à une collision entre deux molécules de HCl, c'est-à-dire une paire HCl-HCl, et dans le cas du mélange HCl-DCI, à la collision entre une molécule de HCl et une molécule de DCI, c'est-à-dire une paire HCl-DCI. Ceci confirme l'attribution des différentes raies que nous avons faites précédemment sur d'autres critères (intensité et position).

2° - Existence d'une structure fine régulière

Dans le cas du HCl pur, le spectre d'absorption induit possède une structure fine régulière sur plusieurs cm^{-1} entre les raies rovibra-

Schéma récapitulatif

indiquant la position des bandes induites dans la bande $\nu_{0 \rightarrow 1}$ du HCl selon la nature du gaz perturbateur



N.B. : Les bandes induites dues à HCl-HCl sont présentes dans tous les spectres

FIGURE 29

tionnelles P_1 et P_2 . Ceci suggère que nous pourrions être en présence d'une structure caractéristique de la rotation de deux molécules de HCl associées. Nous émettons donc l'hypothèse que nous sommes en présence d'une paire liée dont la durée de vie est suffisamment longue. La distance entre les raies induites, que nous avons évaluée comprise entre 123 et 136mk va nous permettre d'évaluer une distance d'équilibre R_e entre les centres de masse des deux molécules constituant la paire.

3° - Moments d'inertie d'une paire de molécules diatomiques

Pour évaluer cette distance R_e il est nécessaire de connaître les moments d'inertie de la paire par rapport à des axes passant par le centre de gravité de celle-ci.

Considérons deux molécules diatomiques X-Y et Z-W dont les caractéristiques sont les suivantes :

- r_e et r'_e sont les distances interatomiques de chaque molécule
- μ_1 et μ_2 sont les masses réduites de chaque molécule
- G_1 et G_2 sont les centres de masses ; avec $G_1 G_2 = R_e$
- G est le centre de masse de la paire (il est situé sur $G_1 G_2$)
- μ la masse réduite du système (les masses de chaque molécule sont supposées concentrées en leur centre de masse).

Repérons les deux molécules par rapport à un système d'axes rectangulaires xx' , yy' , zz' passant par G comme il est indiqué sur la *figure 30* :

- θ_1 et θ_2 sont les angles des deux molécules avec l'axe zz'
- ψ_1 et ψ_2 sont les angles respectifs des plans contenant chaque molécule et passant par l'axe zz' , avec le plan zGx .

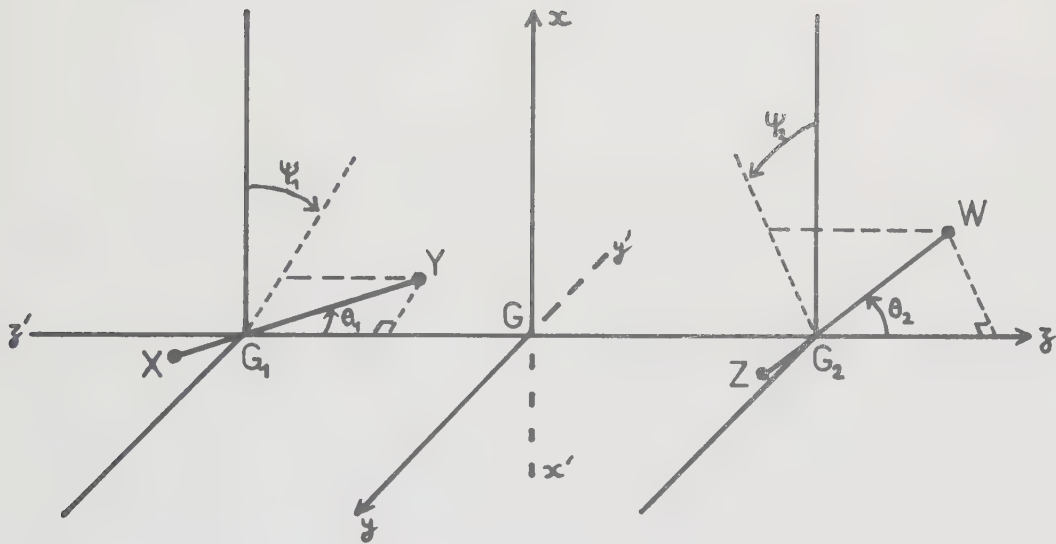


FIGURE 30

Les trois moments d'inertie de la paire par rapport aux trois axes sont alors :

$$I_{xx'} = \mu R_e^2 + \mu_1 r_e^2 (\cos^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_1 \sin^2 \psi_1) + \mu_2 r_e'^2 (\cos^2 \theta_2 + \sin^2 \theta_2 \sin^2 \psi_2)$$

$$I_{yy'} = \mu R_e^2 + \mu_1 r_e^2 (1 - \sin^2 \theta_1 \sin^2 \psi_1) + \mu_2 r_e'^2 (1 - \sin^2 \theta_2 \sin^2 \psi_2)$$

$$I_{zz'} = \mu_1 r_e^2 \sin^2 \theta_1 + \mu_2 r_e'^2 \sin^2 \theta_2$$

4° - Calcul de la distance d'équilibre R_e

Nous nous intéressons à des molécules d'hydracides. Le centre de masse de chaque molécule est très proche de l'atome d'halogène. La paire (considérée comme rigide) est alors une toupie faiblement asymétrique allongée que l'on peut assimiler à une toupie symétrique. L'énergie de rotation d'une telle molécule est alors :

$$W = \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) K^2$$

où - J et K sont les nombres quantiques de rotation

- A, B et C sont les constantes de rotation relatives aux axes zz' , xx' et yy' (avec $B \approx C$)

Remarquons que dans la configuration particulière de la paire où les angles θ_1 et θ_2 sont égaux à 0 ou π , la paire est alors linéaire et B est égal à C. L'énergie de rotation est dans ce cas :

$$W = BJ(J+1)$$

La constante A est définie par :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_{zz'}} = \frac{h}{8\pi^2 c (\mu_1 r_e^2 \sin^2 \theta_1 + \mu_2 r_e'^2 \sin^2 \theta_2)}$$

D'où

$$A \geq \frac{h}{8\pi^2 c (\mu_1 r_e^2 + \mu_2 r_e'^2)}$$

Dans le cas particulier, qui nous intéresse, d'une paire HCl-HCl on a :

$$2A \geq \frac{h}{8\pi^2 c \mu_1 r_e^2}$$

La deuxième partie de l'inégalité est la constante rotationnelle (noté en général B_e) de la molécule de HCl isolée et qui vaut $10,59 \text{ cm}^{-1}$. On obtient donc :

$$A \geq 5,3 \text{ cm}^{-1}$$

Comme nous nous intéressons à des raies distantes de $0,126$ à $0,138 \text{ cm}^{-1}$, on peut estimer que ces raies ne coïncident pas avec les centres des sous bandes Q d'une bande perpendiculaire.

On ne peut donc alors être qu'en présence de raies P et R dont la distance est égale à $B+C$. On a :

$$\frac{B+C}{2} = \frac{h}{8\pi^2 c \left(\frac{I_{xx'} + I_{yy'}}{2} \right)}$$

Nous venons de calculer $I_{xx'}$ et $I_{yy'}$.

Donc :

$$\frac{I_{xx'} + I_{yy'}}{2} = \mu r_e^2 + \mu_1 r_e^2 (\cos^2 \theta_1 + 1) + \mu_2 r_e'^2 (\cos^2 \theta_2 + 1)$$

En exprimant B et C en cm^{-1} , les masses en grammes et les distances en Å, on a :

$$\frac{B+C}{2} = \frac{16,8575}{\frac{I_{xx'} + I_{yy'}}{2}}$$

Lorsque la distance entre raies est égale à $0,123 \text{ cm}^{-1}$ on trouve pour la paire $\text{H}^{35}\text{Cl}-\text{H}^{35}\text{Cl}$

- dans la configuration où θ_1 et θ_2 sont égaux à $\pm \frac{\pi}{2}$

$$R_e = 3,86 \text{ Å}$$

- dans la configuration où θ_1 et θ_2 sont égaux à 0 ou π

$$R_e = 3,88 \text{ Å}$$

Si, en première approximation on avait assimilé la paire à une molécule diatomique dans laquelle les masses de chaque molécule seraient concentrées au centre de gravité de chacune on aurait trouvé $R_e = 3,90 \text{ Å}$.

Quelles que soient les valeurs prises par les angles θ_1 et θ_2 , R_e est compris entre 3,86 et 3,88 Å. Donc sans connaître ces angles on peut obtenir une bonne estimation de la distance R_e entre les centres de masse des deux molécules de HCl formant la paire. Pour les différentes paires possibles, à partir des distances entre raies de 123 et 136mk mesurées sur les spectres on trouve les valeurs moyennes suivantes pour R_e

d en mk	$\text{H}^{35}\text{Cl}-\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{H}^{35}\text{Cl}-\text{H}^{37}\text{Cl}$	$\text{H}^{37}\text{Cl}-\text{H}^{37}\text{Cl}$
123 mk	3,87 Å	3,82 Å	3,76 Å
136 mk	3,67 Å	3,63 Å	3,58 Å

On peut donc estimer que la distance d'équilibre entre les deux molécules de la paire HCl-HCl pourrait être comprise entre 3,6 et 3,9 Å.

5° - Variation des largeurs des raies en fonction de la pression P_R

Nous avons vu que la demi-largeur à mi-hauteur des raies composantes de la structure induite à $2890,60 \text{ cm}^{-1}$ variait linéairement en fonction de la pression P_R , c'est-à-dire de la densité de gaz, et que la droite représentative passait sensiblement par l'origine des axes (*figure 21*). Lorsque des paires de molécules subissent des collisions, si la durée de vie de ces paires est supérieure au temps entre deux chocs consécutifs, la largeur des raies du spectre d'absorption relatives à ces paires, suit une telle loi. La possibilité d'un élargissement par autodissociation (recombinaison de l'énergie interne de la paire) peut être rejetée par l'étude du potentiel effectif qui montre (voir chapitre suivant § III-A) que les paires sont de nature stable (et non métastable). Nous attribueront donc cet élargissement à un processus collisionnel. Dans nos expériences les paires HCl-HCl ne peuvent subir de collisions qu'avec des molécules de HCl isolées (les chocs entre deux paires sont peu probables). Ceci veut dire que la durée de vie des paires HCl-HCl est plus grande que le temps moyen τ_c entre deux chocs consécutifs avec des molécules de HCl. Ainsi pour une pression P_R de 61 torr de HCl et une température de 166°K nous avons obtenu $\gamma = 18\text{mk}$: la durée de vie des paires HCl-HCl est donc supérieure à $\tau_c = 3 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$. Dans les mêmes conditions ($P_R = 61 \text{ torr}$ et $T = 166^\circ\text{K}$), à partir des conditions normales, la demi-largeur de la raie rovibrationnelle R_0 de la bande $\nu_{0 \rightarrow 1}$ de HCl (220mk pour 760 torr à 300°K) peut être estimée à $\gamma = 13\text{mk}$, ce qui est du même ordre de grandeur et qui correspond à un temps moyen entre deux chocs consécutifs $\tau'_c = 4 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$: ceci apporte un argument supplémentaire à l'origine de l'élargissement.

6° - Estimation du diamètre collisionnel de la paire liée HCl-HCl

La demi-largeur γ d'une raie élargie par collisions est en première approximation :

$$\gamma = \frac{n}{2\pi c} \bar{v} \sigma_{\text{eff}}$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_r}} : \text{la vitesse relative moyenne de deux molécules}$$

avec m_r masse réduite de l'ensemble des deux molécules
et T température exprimée en °K.

σ_{eff} : la section de choc efficace de la collision entre deux molécules.

Comparons les largeurs des raies de HCl et des raies induites attribuées à la paire HCl-HCl.

$$\gamma_{(\text{HCl})} = \frac{n_{\text{HCl}}}{2\pi c} \sqrt{\frac{8kT}{\pi}} \sqrt{\frac{2}{m_{\text{HCl}}}} \sigma_{\text{eff}(\text{HCl})}(\text{HCl})$$

$$\gamma_{(\text{HCl-HCl})} = \frac{n_{\text{HCl}}}{2\pi c} \sqrt{\frac{8kT}{\pi}} \sqrt{\frac{3}{2m_{\text{HCl}}}} \sigma_{\text{eff}(\text{HCl-HCl})}(\text{HCl})$$

D'où

$$\frac{\gamma_{(\text{HCl-HCl})}}{\gamma_{(\text{HCl})}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sigma_{\text{eff}(\text{HCl-HCl})}(\text{HCl})}{\sigma_{\text{eff}(\text{HCl})}(\text{HCl})}$$

Compte tenu du caractère résonant des collisions (HCl-HCl) (HCl) il est possible de comparer la largeur des raies d'absorption dues aux paires HCl-HCl, aux largeurs des raies rovibrationnelles de HCl correspondant aux nombres quantiques de rotation faibles pour lesquels les chocs (HCl) (HCl) sont quasi-résonants. En reprenant les valeurs du para-

graphe précédent ($\gamma=18\text{mk}$ pour les paires HCl-HCl et $\gamma=13\text{mk}$ pour la raie R_0) on obtient :

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{eff}}(\text{HCl-HCl}(\text{HCl})) &= 1,58 \sigma_{\text{eff}}(\text{HCl-HCl}) \\ b_0(\text{HCl-HCl})(\text{HCl}) &\approx \sqrt{1,58} b_0(\text{HCl})(\text{HCl})\end{aligned}$$

b_0 étant le diamètre de choc optique

$b_0(\text{HCl})(\text{HCl}) \approx 10 \text{ \AA}$ pour la raie R_0 :

On peut donc estimer le $b_0(\text{HCl-HCl})(\text{HCl})$ à $12 \text{ \AA}$.

Le diamètre de choc mécanique de la paire HCl peut être estimée à $5 \text{ \AA}$ alors que celui de la molécule de HCl isolée est de $3,3 \text{ \AA}$.

Ces différentes valeurs obtenues pour la paire HCl-HCl nous semblent donc tout à fait raisonnables.

7° - Conclusion

L'ensemble de nos résultats nous permet d'attribuer l'origine des raies induites dans le spectre de HCl pur à l'existence de paires liées ou dimères HCl-HCl (notés aussi $(\text{HCl})_2$), dont la distance d'équilibre est comprise entre $3,6$ et $3,9 \text{ \AA}$ (l'hypothèse de dimères, émise par D.H. RANK (4), se trouve donc confirmée). Un travail récent de S.E. NOVICK (17) étaye d'ailleurs ce point de vue : cet auteur a en effet détecté par spectrométrie de masse la présence, dans des jets moléculaires, de l'ion $(\text{H}^{35}\text{Cl})_2^+$ de masse moléculaire 72.

Le spectre induit dans le mélange HCl-DCl présente de grandes similitudes avec celui dans le HCl pur, on peut donc légitimement attribuer l'origine de ces raies à des paires liées ou complexes moléculaires HCl-DCl. Etant donné que la molécule de DCl a des caractéristiques et des propriétés très voisines de celles de la molécule de HCl, la distance d'équilibre de ce complexe moléculaire doit être du même ordre que celle du dimère HCl-HCl.

2 - Mélange de HCl avec HBr, DBr et HI

Les résultats que nous avons obtenus sur les spectres induits dans les mélanges de HCl avec divers hydracides (HBr, DBr et HI) sont moins nombreux que ceux relatifs au HCl pur ou mélangé au DCl.

1° - Mélange HCl-HBr

Le spectre induit dans le mélange HCl-HBr présente un certain nombre de particularités : il possède une structure fine autour de 2838 cm^{-1} , l'intensité du spectre induit croît lorsque la température du mélange est abaissée, ou lorsque l'on augmente les pressions partielles des gaz constituants. La structure fine observée nous suggère l'existence de paires liées HCl-HBr en rotation. Toutefois l'irrégularité de la distance entre les raies de cette structure ne nous permet pas de calculer une distance d'équilibre précise entre les centres de masse des deux molécules de la paire (on peut toutefois estimer qu'elle est comprise entre 3,6 et 4,8 Å). Cependant comme les résultats présentent des similitudes avec ceux que nous avons obtenus sur les spectres induits dans le HCl pur ou mélangé avec du DCl (position, nature et évolution du spectre) nous pouvons émettre l'hypothèse de l'existence d'un complexe moléculaire HCl-HBr.

2° - Mélange HCl-DBr

La molécule de DBr possédant des propriétés très voisines de celle de HBr, le fait que nous ayons observé un spectre induit dans le mélange HCl-DBr situé dans le même domaine spectral que dans le cas HCl-HBr, et l'hypothèse que nous venons de formuler au paragraphe précédent, nous conduit à envisager l'existence d'un complexe moléculaire HCl-DBr.

3° - Mélange HCl-HI

L'intensité du spectre induit dans le mélange HCl-HI évolue qualitativement de la même manière que celle des autres spectres que nous venons de décrire. La bande induite possède trois sommets distants de 170 et 200mk. Cette structure ne nous permet pas d'effectuer de calcul de la distance d'équilibre de la paire HCl-HI. La comparaison avec les résultats précédents concernant l'existence du dimère de HCl et des différents complexes moléculaires nous amène à émettre l'hypothèse de l'existence d'un complexe moléculaire HCl-HI.

3 - Configurations du dimère et des complexes moléculaires

Nous allons à partir de l'ensemble de nos résultats, tenter de préciser les configurations du dimère $(\text{HCl})_2$ et des complexes moléculaires HCl-DCI, HCl-HBr, HCl-DBr et HCl-HI.

Les résultats obtenus par plusieurs auteurs ont montré l'importance des moments électriques des molécules dans la configuration des dimères. Ainsi L. MANNICK (18) attribue au dimère $(\text{CO}_2)_2$ une configuration orthogonale, ou en "T". Plus récemment C. GIRARDET (19) a rendu compte des spectres induits dans le HCl en matrice d'argon situés autour de 2817 et 2787 cm^{-1} : il a montré que ceux-ci étaient caractéristiques de l'absorption des couples de molécules HCl distantes de 3,7 Å, piégées dans la matrice d'argon, et ayant entre elles une configuration quasiment orthogonale dont le moment quadrupolaire de HCl est essentiellement responsable (C. GIRARDET appelle l'ensemble de ces deux molécules "dimère effectif" de HCl, ensemble pour lequel le mouvement de rotation est perturbé du fait de la matrice d'Argon).

Les molécules qui composent les différents mélanges que nous avons étudiés possèdent des moments électriques qui sont les suivants :

	Moment dipolaire en Debye	Moment quadrupolaire en Debye-Angström
HCl et DCl	1,08	3,75
HBr et DBr	0,78	4,5
HI	0,38	6

Les spectres induits que nous avons enregistrés possèdent tous une bande fortement décalée vers les courts nombres d'onde par rapport au centre de la bande rovibrationnelle $\nu_{0 \rightarrow 1}$ de HCl (Dans le cas du dimère $(\text{HCl})_2$ il existe deux bandes induites fortement décalées).

Dans le cas des quatre complexes moléculaires, on observe que le décalage est d'autant plus grand que le moment quadrupolaire de la deuxième molécule est élevé : nous sommes donc amenés à envisager que le moment quadrupolaire joue un rôle important dans l'origine de ces spectres qui seraient donc caractéristiques d'une configuration orthogonale, ou en "T", des complexes. Le rôle des quadrupôles est d'autant plus important que, comme on le verra par la suite (chapitre suivant, § III-A et B), la distance d'équilibre augmente en passant du couple HCl-HCl, au couple HCl-HI ce qui entraînerait en fait en l'absence des effets quadrupolaires une diminution des déplacements. Le "dimère effectif" de HCl en matrice d'argon est caractérisé par deux bandes fortement décalées par rapport au centre de la vibration fondamentale de HCl ; la présence des deux bandes est attribuable à un phénomène de résonance vibrationnelle mécanique. Dans le cas du dimère $(\text{HCl})_2$ en phase gazeuse nous sommes donc amenés à émettre l'hypothèse que les deux bandes situées respectivement entre les raies rovibrationnelles P_1 et P_2 et entre P_2 et P_3 , sont caractéristiques d'un dimère ayant une configuration orthogonale.

Il existe toutefois dans le cas du dimère $(\text{HCl})_2$ et dans celui du complexe HCl-DCl (et dans ces cas seulement) des bandes induites situées dans la lacune centrale. Si la configuration orthogonale permet d'expliquer les spectres induits fortement décalés (situés entre P_1 et P_3), elle ne permet pas alors de rendre compte de l'existence des bandes induites situées dans la lacune centrale et peu décalées par rapport à son centre. Nous sommes donc amenés à envisager l'hypothèse que le dimère $(\text{HCl})_2$ et le complexe HCl-DCl peuvent exister dans une deuxième configuration.

II - SPECTRES INDUITS DANS LES MELANGES HCl-GAZ RARES

Nous avons aussi enregistré les spectres induits dans le HCl mélangé à l'Argon, au Krypton ou au Xénon. Ces spectres avaient déjà été étudiés par D.H. RANK (2,3) et M.R. ATWOOD (8).

A - MELANGE HCl-ARGON

Le spectre induit qui s'observe dans les mélanges d' HCl et d'argon dès la température ambiante, a été décrit par D.H. RANK (2) qui avait observé un spectre situé dans la lacune centrale de la bande fondamentale de HCl ainsi qu'entre les raies P_1 et P_2 et entre R_0 et R_1 . M.R. ATWOOD (8) a aussi enregistré un spectre induit mais à basse résolution.

Nous avons effectué des enregistrements à la température de 166°K pour des pressions de HCl de l'ordre de 200 torr et des pressions d'argon allant de 300 à 500 torr.

1 - Spectre induit dans la lacune centrale

Sur la *figure 31*, nous montrons un enregistrement du spectre, situé dans la lacune centrale, effectué pour une pression de HCl de 150 torr et une pression d'argon de 600 torr à la température de 166°K. Ce spectre est semblable à celui enregistré par D.H. RANK pour une pression de HCl de 250 torr et une pression d'argon de 470 torr à la température de 195°K (3). On voit nettement sur ces spectres les deux raies situées à 2890,60 et 2889,22 cm^{-1} et que nous avons attribuées au dimère $(\text{HCl})_2$: la comparaison avec le spectre de ce dimère nous permet d'attribuer la bande induite à la présence de l'argon. Toutefois un examen attentif des différents spectres montre que ce qui pourrait être l'amorce d'une structure fine dans la bande, est probablement dû, dans la plupart des cas, à des raies du dimère $(\text{HCl})_2$. Nous avons étalonné le spectre induit et nous donnons dans le *tableau n°III-a* quelques nombres d'ondes mesurés avec une précision de 0,1 cm^{-1} , et que nous comparons aux résultats obtenus par M.R. ATWOOD (8).

2 - Spectre induit entre les raies R_0 et R_1

Sur la *figure 32*, nous montrons l'enregistrement du spectre induit entre les raies R_0 et R_1 effectué pour des pressions partielles de HCl de 150 torr et d'argon de 550 torr à la température de 166°K. Dans le *tableau III-b*, nous donnons les nombres d'onde des principaux maximums d'absorption. Nos valeurs sont différentes de celles données par D.H. RANK (3) mais cet auteur n'ayant pas publié le spectre enregistré, il ne nous est pas possible d'expliquer ces différences.

$P_{\text{HCl}} = 150 \text{ torr}$
 $P_{\text{Ar}} = 600 \text{ torr}$
 $T = 166 \text{ K}$

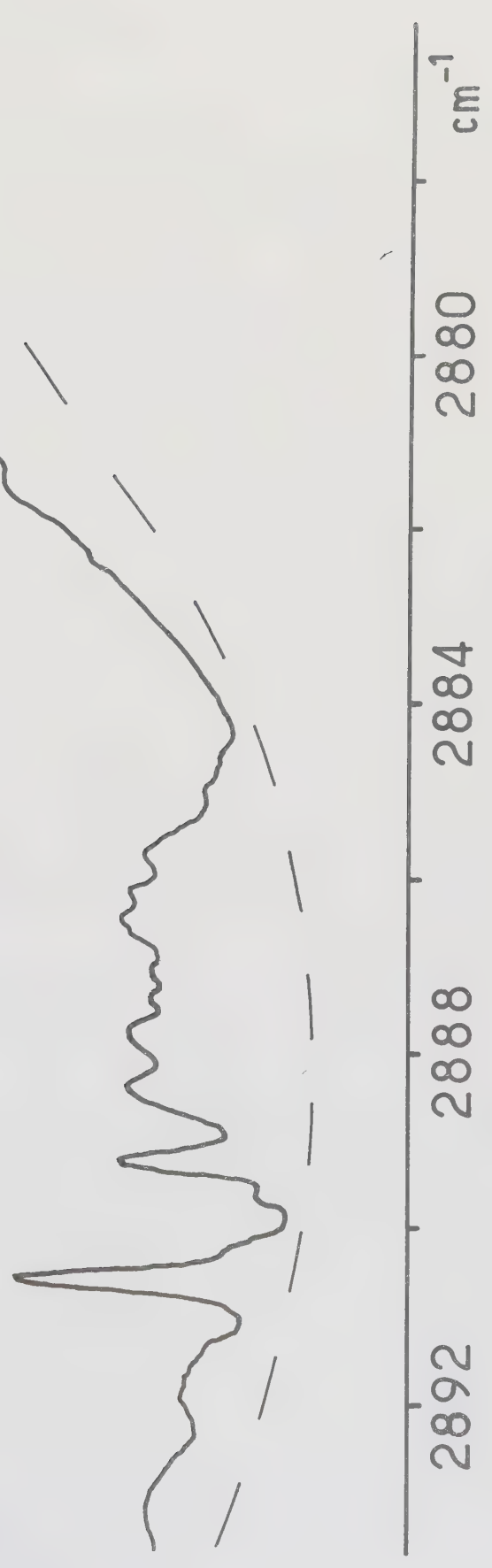


FIGURE 31

TABLEAU III-a

Nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , des sommets d'absorption induite dans
HCl-Ar située à l'intérieur de la lacune centrale

Nos résultats	M.R. ATWOOD
2 888,6	
2 888,3	2 887,9
2 887,6	
2 886,3	2 886
2 881,6	
2 881,0	
2 879,3	2 879,5
2 877,6	2 877,6

TABLEAU III-b

Nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , des raies induites dans HCl-Ar situées
entre les raies rovibrationnelles R_1 et R_0

1	-	2 919,45
2	-	2 916,70
3	-	2 914,91
4	-	2 914,66
5	-	2 912,76
6	-	2 912,61

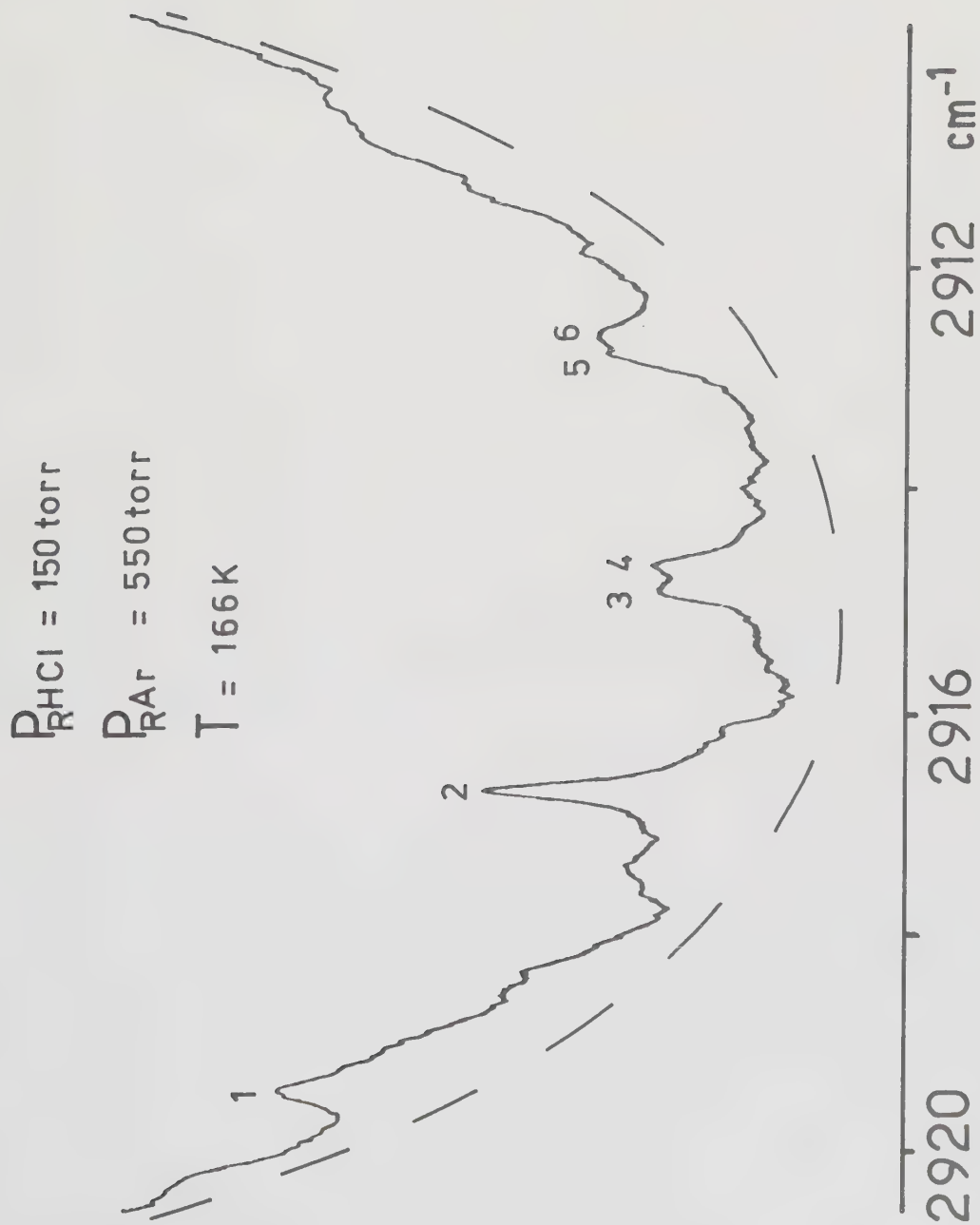


FIGURE 32

L'intensité du spectre induit entre R_0 et R_1 peut être estimée supérieure à celle du spectre situé dans la lacune centrale. Nous avons effectué sur le doublet composé des raies 2914,66 et 2914,91 cm^{-1} des mesures d'intensité à densité variable et température constante. Nous avons reporté sur la *figure 33* les résultats de nos mesures de l'intensité intégrée du doublet en fonction du produit des pressions partielles de HCl et d'argon : nous obtenons une droite passant par l'origine des axes de coordonnées. Nous avons noté que l'intensité de la bande induite diminuait lorsque la température augmentait.

Il est difficile de mesurer la demi-largeur à mi-hauteur γ de ces raies : nous pouvons néanmoins l'estimer à environ 90mk pour une pression de HCl de 150 torr et d'argon de 450 torr à 166°K. Dans les mêmes conditions de pression et de température la demi-largeur γ de la raie R_0 de HCl élargie par l'argon serait de 46mk (en admettant que la largeur d'une raie varie comme $\sqrt{T}$).

3 - Spectre induit entre P_1 et P_2

Il existe des raies induites entre P_1 et P_2 mais elles sont superposées aux raies du dimère de HCl situées dans ce domaine spectral. De ce fait nous n'avons pas pu effectuer de mesures sur ces raies.

B - MELANGE HCL-KRYPTON

Un spectre induit dans le mélange de HCl avec du krypton avait été enregistré par M.R. ATWOOD (8) et par D.H. RANK (2) à température ambiante. Nous avons repris l'étude de ce mélange à basse température et à très grande résolution pour des pressions de HCl comprise entre 100 et 150 torr et des pressions de krypton allant de 100 à 300 torr.

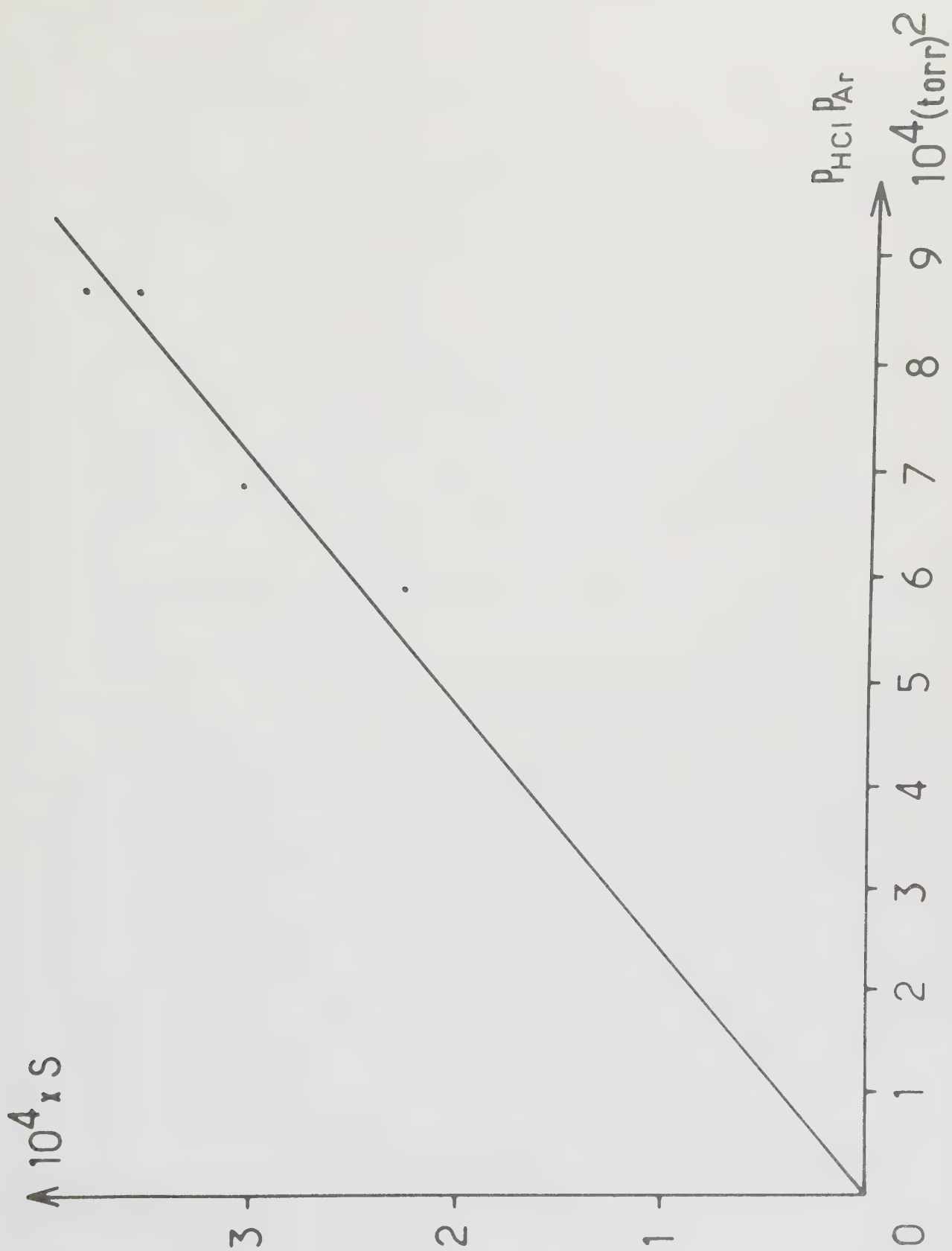


FIGURE 33

1 - Spectre induit dans la lacune centrale

Sur la *figure 34* le spectre noté A est celui obtenu en abaissant à 175°K la température d'un mélange de 150 torr de HCl et de 250 torr de krypton. Ce spectre est très complexe et nous n'avons pas pu le résoudre. Nous donnons dans le tableau IV les nombres d'onde de quelques maximums d'absorption (les raies notées a et b sont dues au dimère de HCl).

Nous n'avons pas pu effectuer des mesures quantitatives d'intensité ; mais celle-ci diminue lorsque la température augmente et croît lorsque les pressions partielles de HCl et d'argon sont augmentées.

2 - Spectre induit entre R_0 et R_1

Nous avons observé une structure induite, moins intense autour de la raie rovibrationnelle R_1 du HCl. Nous donnons sur la *figure 35* la courbe en $\log I_0/I$ de ce spectre correspondant à des conditions expérimentales identiques à celles du spectre A de la *figure 34*. L'intensité de ces raies induites évolue qualitativement de la même façon que celle de la bande induite dans la lacune centrale.

La demi-largeur à mi-hauteur de ces raies peut être estimée (dans les conditions expérimentales ci-dessus) à 70 mk ; la demi-largeur de la raie R_0 de HCl en présence de krypton serait, dans les mêmes conditions, de 43 mk.

Dans le tableau IV-b, nous donnons les nombres d'onde des raies enregistrées.

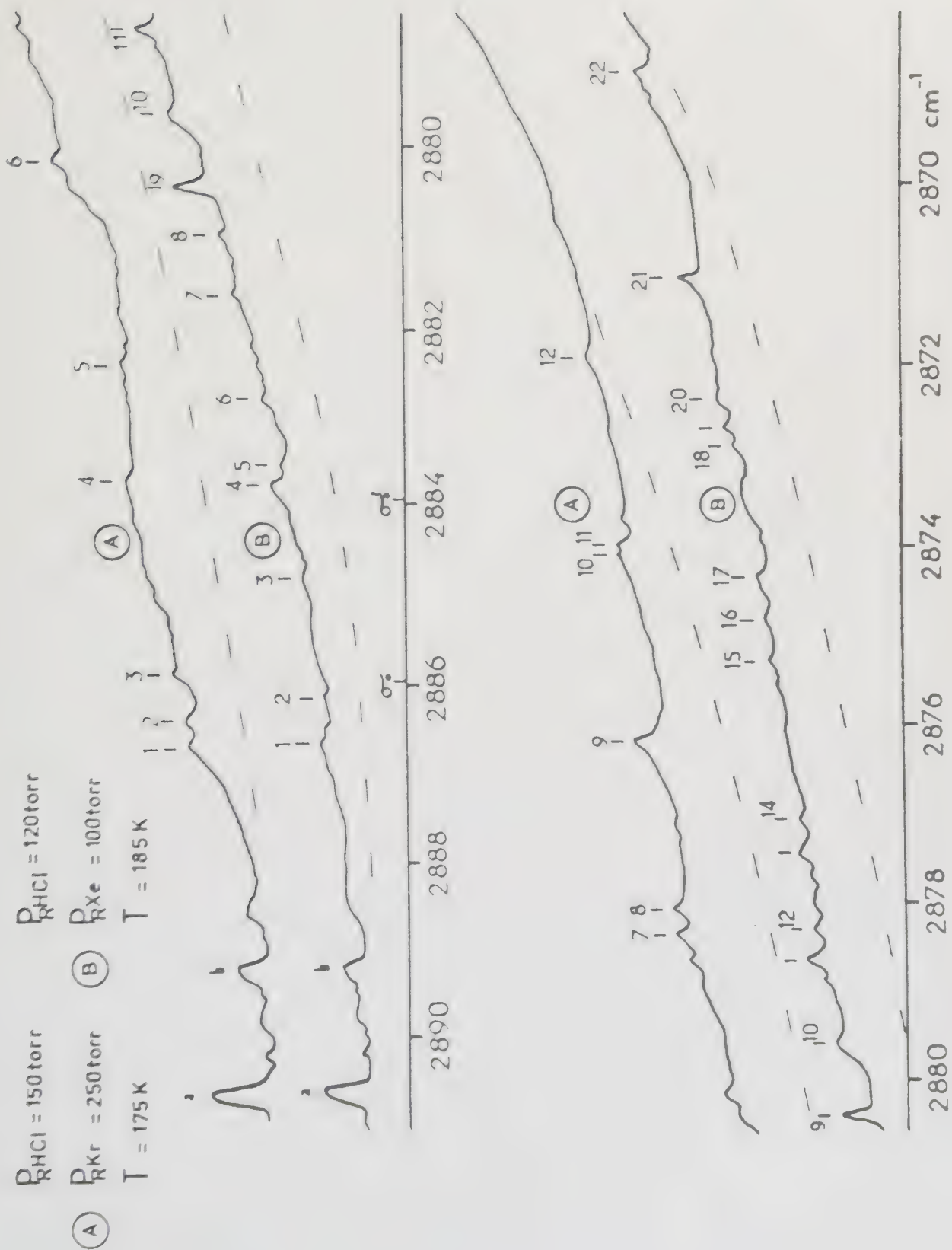


FIGURE 34

TABLEAU IV-a

Nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , des raies induites dans le mélange HCl-Kr
situés dans la lacune centrale

1 - 2 886,69	7 -- 2 878,33
2 - 2 886,39	8 - 2 878,04
3 - 2 885,83	9 - 2 876,18
4 - 2 883,68	10 - 2 874,07
5 - 2 882,38	11 - 2 873,97
6 - 2 880,11	12 - 2 871,91

TABLEAU IV-b

Nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , des raies induites dans le mélange HCl-Kr
autour de R_1

1 - 2 929,92
2 - 2 929,21
3 - 2 921,27
4 - 2 919,23
5 - 2 918,01

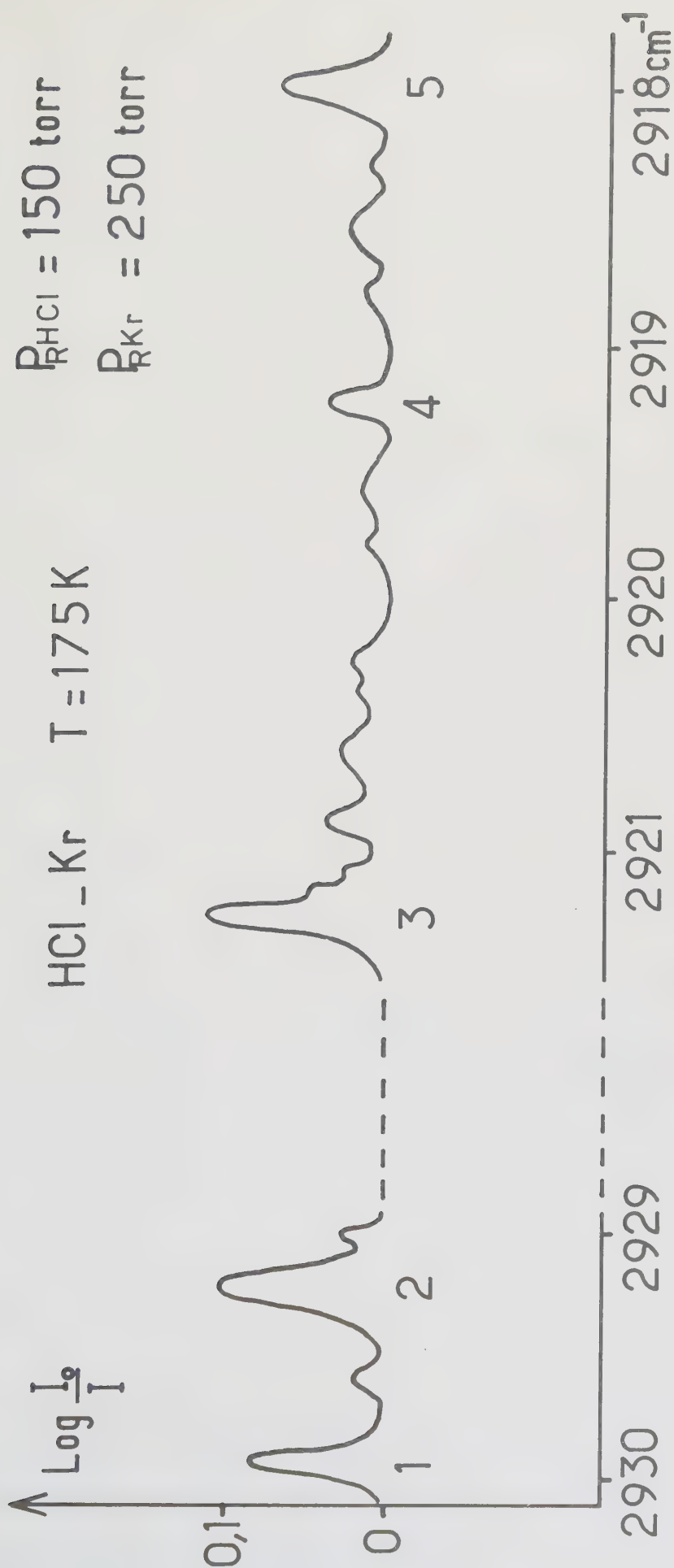


FIGURE 35

C - MELANGE HCl-XENON

Nous avons étudié ce mélange pour des pressions de HCl comprises entre 100 et 150 torr et, des pressions de xénon variant de 100 à 250 torr et des températures allant de 166 à 185°K. Nous avons enregistré un spectre induit situé dans la lacune centrale de HCl. Ce spectre confirme celui enregistré à moins bonne résolution et température plus élevée par D.H. RANK (3). Nous donnons sur la *figure 34* la reproduction (notée B) d'un spectre induit à 185°K dans un mélange de 120 torr de HCl et de 100 torr de xénon. (Nous n'avons pas abaissé la température en dessous de 185°K car alors des raies de faible intensité dues au dimère $(\text{HCl})_2$ modifient le contour du spectre enregistré). Sur la *figure 36*, nous montrons le spectre induit autour de 2880 cm^{-1} (conditions expérimentales $P_{\text{R HCl}} = 120 \text{ torr}$, $P_{\text{R Xe}} = 130 \text{ torr}$ et $T = 166^\circ\text{K}$).

L'intensité de cette bande induite varie, qualitativement, comme celle des bandes induites dans les mélanges HCl-Ar et HCl-Kr. Nous donnons dans le *tableau V* les nombres d'onde des principaux maximums d'absorption que nous comparons à ceux donnés par D.H. RANK (4).

Nous avons en outre enregistré vers 2931 cm^{-1} à proximité de la raie rovibrationnelle R_1 de HCl une structure induite de très faible intensité.

D - CONCLUSION

Nous avons montré que l'intensité des raies induites situées entre R_0 et R_1 dans le mélange HCl-Argon variait avec le produit des pressions partielles d'HCl et d'argon, c'est-à-dire avec le produit des densités de ces gaz. Nous sommes donc en présence d'un phénomène relatif

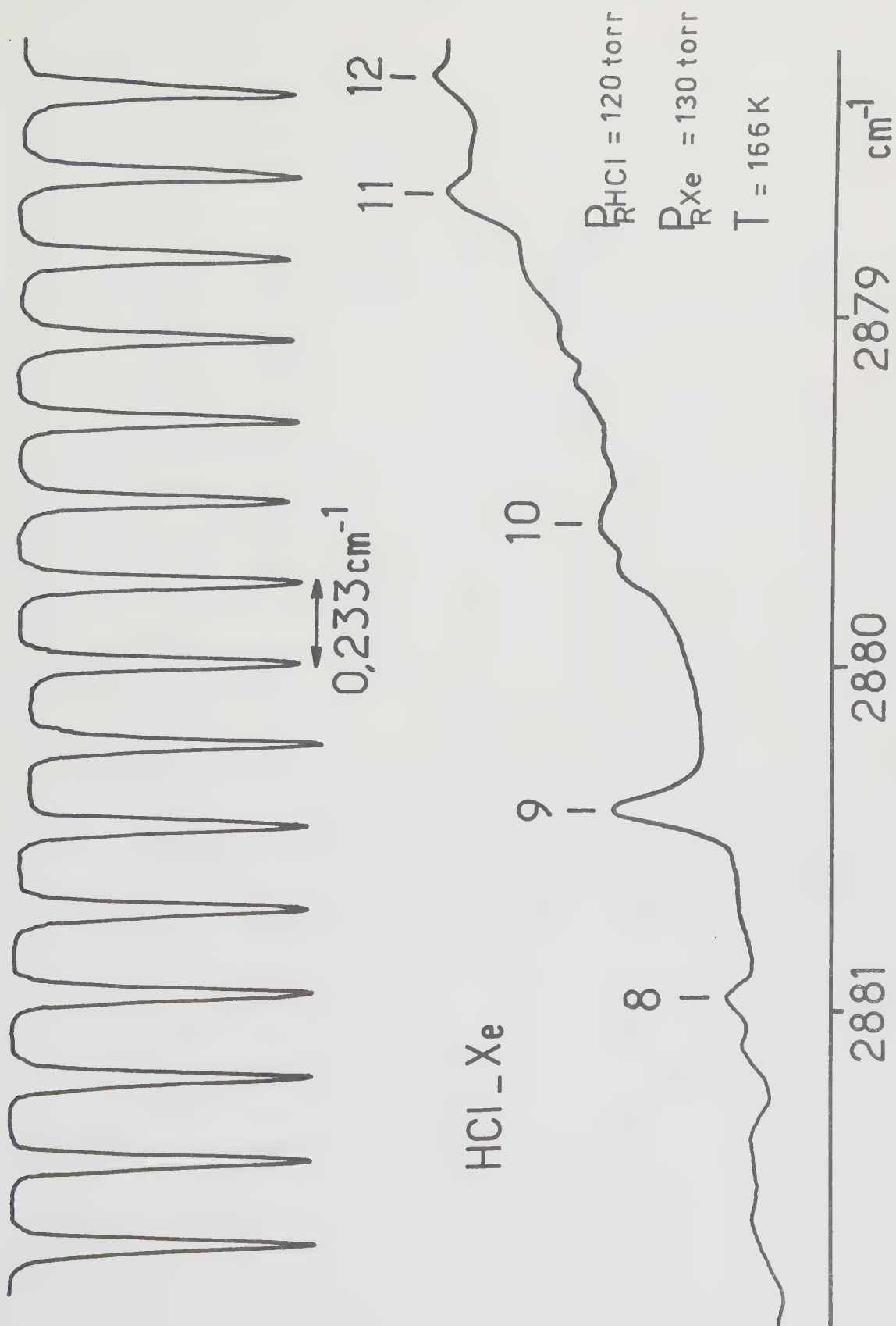


FIGURE 36

TABLEAU V

Nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , des raies induites dans le mélange HCl-Xe
situées dans la lacune centrale

Nos valeurs	D.H. RANK	Nos valeurs	D.H. RANK
1 - 2 886,67	-	12 - 2 878,32	-
2 - 2 886,17	-	13 - 2 877,45	-
3 - 2 884,81	-	14 - 2 877,08	-
4 - 2 883,76	2 884,1	15 - 2 875,36	-
5 - 2 883,54	-	16 - 2 874,86	-
6 - 2 882,75	-	17 - 2 874,38	-
7 - 2 881,59	-	18 - 2 872,94	-
8 - 2 880,95	-	19 - 2 872,75	-
9 - 2 880,43	-	20 - 2 872,44	
10 - 2 879,60	-	21 - 2 871,07	2 870,9
11 - 2 878,67	2 878,8	22 - 2 868,86	-

à des paires HCl-Argon. De plus dans le même domaine spectral les raies sont fines ce qui permet de confirmer l'hypothèse de l'existence d'un complexe moléculaire HCl-Argon émise antérieurement (1,3,5,7).

Les spectres induits enregistrés dans les mélanges HCl-Argon, HCl-Krypton et HCl-Xénon présentent de grandes similitudes quant à leur allure générale (structures fines), leur position et leur évolution en fonction de la température et des pressions partielles des gaz constituant les mélanges. Ce sont donc des spectres qui ont des origines de même nature : nos résultats confirment donc l'hypothèse de l'existence de complexes moléculaires HCl-Krypton et HCl-Xénon.

Notons que dans un travail récent S.E. NOVICK (17) a montré l'existence dans les jets moléculaires d'un complexe moléculaire HCl-Argon dont il a proposé un modèle.

CHAPITRE III

CALCUL DES CONFIGURATIONS D'EQUILIBRE

Nous venons de proposer à partir des résultats expérimentaux, des modèles pour le dimère $(\text{HCl})_2$ et les complexes moléculaires HCl-DCl , HCl-HBr , HCl-DBr et HCl-HI . Il convient maintenant de vérifier si les résultats que l'on peut obtenir à partir de la connaissance de l'énergie d'interaction entre deux molécules, sont en accord avec ces propositions.

I - ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION ENTRE DEUX MOLECULES

Les expressions de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules ont été déterminées par plusieurs auteurs (20,21,22,23) Nous reprendrons dans ce travail celles qui ont été utilisées par C. GIRARDET dans son étude relative aux dimères de HCl en matrice solide (19).

On divise cette énergie en quatre parties d'origines différentes : l'énergie électrostatique liée aux différents moments permanents (dipôle, quadrupôle et octopôle), l'énergie d'induction reliée aux phénomènes de polarisation d'une molécule par une molécule polaire voisine, l'énergie de dispersion relative au mouvement des électrons dans des molécules voisines, l'énergie d'échange qui caractérise la délocalisation des nuages électroniques de deux molécules lorsque leur distance est voisine des diamètres moléculaires.

Dans le *tableau VI*, nous donnons la signification des différentes notations utilisées relativement aux paramètres moléculaires d'une molécule, ainsi que les expressions de la distance d'approche et du minimum de l'énergie d'interaction de Lennard-Jones dans le cas de deux molécules.

Sur la *figure 37*, nous indiquons notre système de repérage de deux molécules l'une par rapport à l'autre : la molécule 1 est supposée ne pouvoir se mouvoir que dans le plan xGz ; elle fait un angle θ_1 avec l'axe $z'z$ passant par les centres de masse G_1 et G_2 des deux molécules. La molécule 2 est repérée par l'angle θ_2 qu'elle fait avec l'axe zz' et l'angle ϕ qui est celui du plan contenant la molécule 2 et passant par G_1 et le plan xGz .

Dans le *tableau VII*, nous avons reporté l'ensemble des termes intervenant dans l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules : l'énergie totale est égale à la somme de ces différents termes. Notons que dans l'expression de l'énergie de dispersion apparaît le coefficient C_6 . Nous le prendrons égal à $4\epsilon\sigma_0^6$ de préférence à la valeur $3/2 \left[(U_1 U_2 / (U_1 + U_2))^{\alpha_1} \alpha_2 \right]$ proposée par A.D. BUCKINGHAM (21). C. GIRARDET a en effet montré que ce choix était justifié dans le cas de molécules linéaires polaires (24).

Dans le *tableau VIII*, nous donnons les valeurs des paramètres moléculaires pour l'ensemble des molécules qui apparaissent dans notre étude. Elles sont tirées des références (19) et (25).

II - DETERMINATION DU MINIMUM DE L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION

Connaissant l'expression de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules, nous avons déterminé les valeurs des différents paramètres de position de deux molécules (R , θ_1 , θ_2 et ϕ) rendant minimale cette énergie.

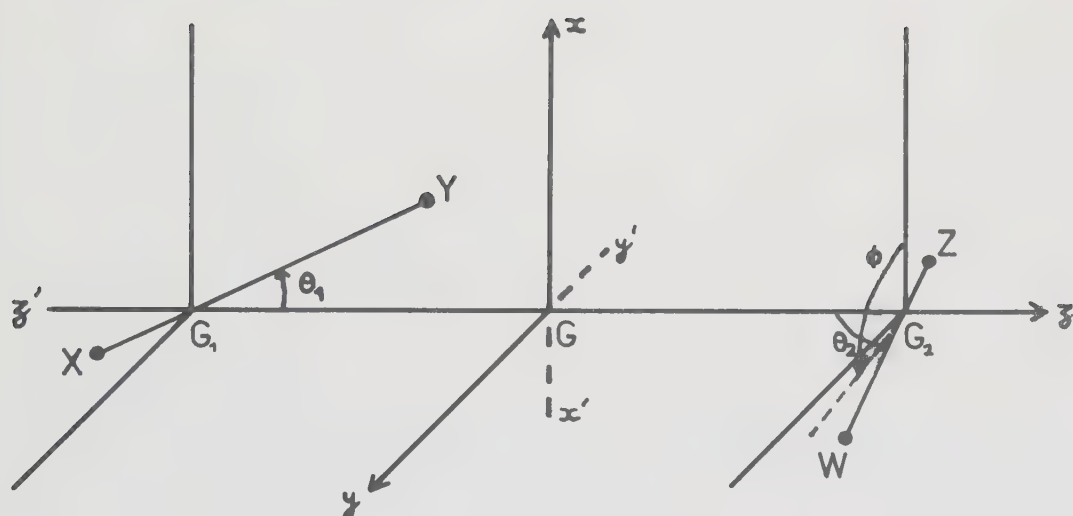


FIGURE 37

TABLEAU VI

Paramètres moléculaires d'une molécule 1

- Moments électriques

μ_1 : moment dipolaire
 Q_1 : moment quadrupolaire
 Ω_1 : moment octopolaire

- Paramètre lié à la polarisabilité

$\bar{\alpha}_1$: polarisabilité moyenne
 γ_1 : anisotropie de polarisabilité
 $\left. \begin{array}{l} A_{1//} \\ A_{1\perp} \end{array} \right\}$ composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur
d'hyperpolarisabilité

- Autres paramètres

d_1 : distance du centre de masse de la molécule au centre des charges négatives.
 U_1 : potentiel d'ionisation
 $\left. \begin{array}{l} \sigma_{01} \\ \epsilon_1 \end{array} \right\}$ distance d'approche et énergie d'interaction minimum
dans le cas d'un potentiel 6-12 de Lennard Jones
 G_1 : centre de masse de la molécule

Paramètres relatifs à deux molécules

$$\sigma = \frac{\sigma_{01} + \sigma_{02}}{2}$$

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

$R = G_1 G_2$ distance entre les centres de masse des deux molécules

TABLEAU VII

Energies d'interaction entre deux molécules polaires

Energie d'interaction électrostatique

$$V_{\mu_1 \mu_2} = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)$$

$$V_{\mu_1 Q_2} = \frac{3}{2} \frac{\mu_1 Q_2}{R^4} \left[\cos \theta_1 (3 \cos^2 \theta_2 - 1) + 2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi \right]$$

$$V_{\mu_2 Q_1} = \frac{3}{2} \frac{\mu_2 Q_1}{R^4} \left[\cos \theta_2 (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + 2 \sin \theta_2 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \cos \phi \right]$$

$$V_{Q_1 Q_2} = \frac{3}{4} \frac{Q_1 Q_2}{R^5} \left[1 - 5 \cos^2 \theta_1 - 5 \cos^2 \theta_2 + 17 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + 4 \sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2 \cos \phi + 2 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \phi \right]$$

$$V_{\mu_1 \Omega_2} = -\frac{1}{2} \frac{\mu_1 \Omega_2}{R^5} \left[4(3 - 5 \cos^2 \theta_2) \cos \theta_1 \cos \theta_2 + 3(1 - 5 \cos^2 \theta_2) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi \right]$$

$$V_{\mu_2 \Omega_1} = -\frac{1}{2} \frac{\mu_2 \Omega_1}{R^5} \left[4(3 - 5 \cos^2 \theta_1) \cos \theta_2 \cos \theta_1 + 3(1 - 5 \cos^2 \theta_1) \sin \theta_2 \sin \theta_1 \cos \phi \right]$$

TABLEAU VII (SUITE)

Energie d'interaction d'induction

$$V_{\mu_1 \bar{\alpha}_2 \mu_1} = - \frac{1}{2} \frac{\bar{\alpha}_2 \mu_1^2}{R^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_1)$$

$$V_{\mu_2 \bar{\alpha}_1 \mu_2} = - \frac{1}{2} \frac{\bar{\alpha}_1 \mu_2^2}{R^6} (1 + 3 \cos^2 \theta_2)$$

$$V_{\mu_1 \bar{\alpha}_2 Q_1} = - 6 \frac{\bar{\alpha}_2 \mu_1 Q_1}{R^7} (\cos^3 \theta_1)$$

$$V_{\mu_2 \bar{\alpha}_1 Q_2} = - 6 \frac{\bar{\alpha}_1 \mu_2 Q_2}{R^7} (\cos^3 \theta_2)$$

Energie de dispersion

$$V_{DISP} = - \frac{C_6}{R^6} \left\{ 1 + \frac{\gamma_1}{2} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{\gamma_2}{2} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) + \frac{3 \gamma_1 \gamma_2}{2} \left[(2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)^2 - \cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2 \right] \right\}$$

$$- \frac{C_6}{R^7} \left[2 \frac{A_{1//}}{\bar{\alpha}_1} \cos^3 \theta_1 + 2 \frac{A_{2//}}{\bar{\alpha}_2} \cos^3 \theta_2 + \frac{4}{3} \frac{A_{1\perp}}{\bar{\alpha}_1} (3 \cos \theta_1 - 2 \cos^3 \theta_1) + \frac{4}{3} \frac{A_{2\perp}}{\bar{\alpha}_2} (3 \cos \theta_2 - 2 \cos^3 \theta_2) \right]$$

Energie d'interaction d'échange

$$V_{ECH} = - \frac{4 \epsilon \sigma^2}{R^{12}} \left[1 - \frac{\gamma_1}{2} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{\gamma_2}{2} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) + 12 \frac{d_1}{R} \cos \theta_1 + 12 \frac{d_2}{R} \cos \theta_2 \right]$$

TABLEAU VIII

	HCl	DCI	HBr	HI	A	Kr	Xe
μ en Debye	1,08	1,08	0,78	0,38	-	-	-
Q en D.A. ⁰	3,75	3,75	4,5	6	-	-	-
Ω en D.A. ⁰²	4,5	4,5			-	-	-
$\bar{\alpha}$ en A. ⁰³	2,63	2,63	3,61	5,44	1,63	2,46	4,01
γ	0,094	0,094	0,084	0,103	-	-	-
ϵ en cm ⁻¹	249,5	249,5	231,7	226,7	82,9	110,5	158,5
σ_0 en A. ⁰	3,30	3,30	3,70	4,10	3,46	3,66	3,97
d en A. ⁰	0,11	0,065	0,14	0,18	-	-	-
$A_{//} / \bar{\alpha}$ en A. ⁰	0,37	0,24	0,47	0,60	-	-	-
$A_{\perp} / \bar{\alpha}$ en A. ⁰	0,06	0,04	0,08	0,10	-	-	-
U en eV	13,4		12,1	10,5	28,04		

A - HCl-HCl et HCl-Hydracides

1 - HCl-HCl

a) Minimum absolu

Le minimum absolu de l'énergie a lieu lorsque :

$$R = 3,46 \text{ \AA} , \theta_1 = 15^\circ , \theta_2 = 93^\circ \text{ et } \phi = 180^\circ$$

L'angle entre les deux molécules de HCl est donc de 78° et l'énergie vaut :

$$V_{\text{MIN.ABS}} = - 1973 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

Les contributions des différents termes à ce minimum exprimées en 10^{-16} erg sont les suivantes :

$$V_{\mu_1 \mu_2} = - 101$$

$$V_{\mu_1 Q_2} = - 395$$

$$V_{\mu_2 Q_1} = - 252$$

$$V_{Q_1 Q_2} = - 700$$

$$V_{\mu_1 \Omega_2} = + 67$$

$$V_{\mu_2 \Omega_1} = - 156$$

$$V_{\text{induction}} = - 140$$

$$V_{\text{dispersion}} = - 1782$$

$$V_{\text{échange}} = + 1562$$

L'énergie de dispersion est fortement négative mais la plus grande contribution à cette valeur provient du terme isotrope $-\frac{4\epsilon\sigma_0^6}{R^6} = -1492 \cdot 10^{-16}$ erg (pour $R = 3.46 \text{ \AA}$) : elle influe peu sur la position du minimum déterminé essentiellement par les termes d'interaction dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle. C'est donc le quadrupôle de HCl qui est responsable de ce minimum absolu.

Il existe un deuxième minimum pour $R=3,46 \text{ \AA}$, $\theta_1=93^\circ$, $\theta_2=15^\circ$ et $\phi=180^\circ$ avec une valeur de $V = - 1973,10^{-16}$ erg cette configuration est identique à la précédente car elle est indiscernable de la précédente du fait que nous sommes en présence de deux molécules associées identiques.

b) Minimum relatif

Il existe un minimum relatif de l'énergie pour :

$$R=3.18 \text{ \AA} , \theta_1=\theta_2= 135^\circ \text{ et } \phi=180^\circ$$

Les deux molécules sont alors dans une position "antiparallèle" et l'énergie est :

$$V_{\text{MIN.REL}} = - 1560.10^{-16} \text{ erg}$$

Les contributions des différents termes à ce minimum exprimées en 10^{-16} erg sont alors :

$$V_{\mu_1\mu_2} = 180$$

$$V_{\mu_1Q_2} = 207$$

$$V_{\mu_2Q_1} = 207$$

$$V_{Q_1Q_2} = - 1038$$

$$V_{\mu_1\Omega_2} = - 255$$

$$V_{\mu_2\Omega_1} = - 235$$

$$V_{\text{induction}} = + 62$$

$$V_{\text{dispersion}} = - 1954$$

$$V_{\text{échange}} = + 1379$$

Le minimum est donc dû essentiellement aux termes d'interaction quadrupôle-quadrupôle et dipôle-octopôle. En ne tenant pas compte dans le calcul de l'énergie d'interaction dipôle-octopôle il subsiste un très faible minimum relatif ; mais pour des valeurs de R plus grandes ($3,5 \text{ \AA}$ par exemple) et fixées, l'énergie potentielle ne présente alors plus de minimum relatif. Si, par contre, on introduit des termes caractérisant l'énergie d'interaction quadrupôle-octopôle dont la formulation a été donnée par G. YAMAMOTO (26), le minimum relatif subsiste mais est déplacé de $\theta_1 = \theta_2 = 135^\circ$ à $\theta_1 = \theta_2 = 125^\circ$ avec R voisin de $3,5 \text{ \AA}$. Nous n'avons pas tenu compte dans ce dernier calcul d'un terme de même degré en R, le terme d'interaction dipôle-hexadécapôle (27), qui peut ne pas être négligeable ; il n'est toutefois pas possible de le calculer car actuellement la valeur de l'hexadécapôle de HCl n'est pas connue.

D'autre part l'énergie d'échange à la distance de $3,18 \text{ \AA}$ semble faible ; en rajoutant un terme en R^{-14} obtenu en transposant pour la partie répulsive, celui décrit, à partir d'un calcul analytique, par D. ROBERT (28) pour le terme de dispersion en R^{-8} et que nous avons pris égal à :

$$\frac{4\epsilon\sigma_o^{12}}{R^{14}} \left[-0,0405 + 0,114(\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2) + 0,42(\cos^4\theta_1 + \cos^4\theta_2) \right]$$

la valeur de l'énergie potentielle d'échange est accrue de 3% environ.

Une meilleure connaissance de la formulation de cette énergie potentielle d'échange pour les distances voisines de σ_o semble donc nécessaire. L'existence du minimum voisin de $3,5 \text{ \AA}$ est obtenu par un potentiel réaliste, qui sous estime néanmoins les forces à court rayon d'action dépendant de l'orientation et qui sont actuellement mal connues :

ceci pourrait expliquer l'écart entre valeur calculée ($3,48 \overset{\circ}{\text{\AA}}$) et valeur mesurée ($3,75 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ en moyenne). En ce qui concerne le second minimum à $3,18 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, il est situé dans une région où ces dernières forces sont prédominantes et il sera intéressant de préciser ces configurations aux distances inférieures à σ_0 à partir d'une expression plus détaillée de ces forces : une étude est actuellement développée sur ce sujet par D. ROBERT (29).

2 - HCl-DCl

Les paramètres moléculaires de la molécule de DCl sont identiques à ceux de la molécule HCl sauf la composante parallèle et perpendiculaire $A_{\perp}$ et $A_{//}$ du tenseur d'hyperpolarisabilité : ce qui entraîne une faible modification de la position des minimums de l'énergie potentielle.

a) Nous avons obtenu deux minimums absolus, analogues à ceux de HCl et correspondants à des configurations voisines :

$$- R = 3,43 \overset{\circ}{\text{\AA}} , \theta_1 \text{ HCl} = 92^\circ 5 , \theta_2 \text{ DCl} = 15^\circ 5 \text{ et } \phi = 180^\circ$$

la valeur de l'énergie est alors $V_{\text{MIN}_1} = - 2035 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$

$$- R = 3,46 \overset{\circ}{\text{\AA}} , \theta_1 \text{ HCl} = 17^\circ 5 , \theta_2 \text{ DCl} = 90^\circ \text{ et } \phi = 180^\circ$$

la valeur de l'énergie étant $V_{\text{MIN}_2} = - 1969 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$

b) Le minimum relatif quant à lui a lieu pour :

$$- R = 3,28 \overset{\circ}{\text{\AA}} , \theta_1 \text{ HCl} = 138^\circ , \theta_2 \text{ DCl} = 134^\circ \text{ et } \phi = 180^\circ$$

la valeur de l'énergie étant alors $V_{\text{MIN.REL}} = - 1211 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$

Les conclusions et les remarques que nous avons faites dans le cas de deux molécules de HCl restent valables pour le cas HCl-DCl.

3 - HCl-HBr et HCl-DBr

La valeur du moment octopolaire de HBr n'étant pas connue nous n'avons pas pu tenir compte dans le calcul de l'énergie potentielle électrostatique du terme relatif à l'interaction entre le dipôle de HCl et l'octopôle de HBr. D'autre part nous avons supposé les paramètres moléculaires de DBr identiques à ceux de HBr.

L'énergie potentielle présente deux minimums correspondant à des configurations voisines et qui ont lieu pour :

$$- R = 3,68 \text{ \AA}^0, \theta_1 \text{ HCl} = 0^\circ, \theta_2 \text{ HBr} = 100^\circ \text{ et } \phi = 180^\circ$$

la valeur de l'énergie est alors $V_{\text{MIN } 1} = - 1690 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$

$$- R = 3,72 \text{ \AA}^0, \theta_1 \text{ HCl} = 101^\circ, \theta_2 \text{ HBr} = 5^\circ \text{ et } \phi = 180^\circ$$

la valeur de l'énergie est alors $V_{\text{MIN } 2} = - 1543 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$

L'examen des valeurs des différentes contributions à ces minimums nous montre que, comme dans le cas du minimum absolu du couple HCl-HCl, les termes relatifs aux interactions dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle sont prépondérants. D'autre part, nous n'avons pas constaté l'existence de minimum relatif.

4 - HCl-HI

Comme dans le cas précédent nous ignorons le moment octopolaire de HI. Nous avons obtenu des résultats de même nature que dans le cas HCl-HBr :

$$- R = 3,87 \text{ \AA}^0, \theta_1 = 6^\circ, \theta_2 = 100^\circ \text{ et } \phi = 0^\circ$$

L'énergie prenant alors la valeur $V_{\text{MIN } 1} = - 1665 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$

$$- R = 3,97 \text{ \AA}^0, \theta_1 = 103^\circ, \theta_2 = 3^\circ \text{ et } \phi = 180^\circ$$

L'énergie ayant alors la valeur $V_{\text{MIN } 2} = - 1350 \cdot 10^{-16}$ erg

Les deux configurations sont voisines mais le premier minimum est nettement plus accentué. Les termes d'interaction dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle sont encore responsables de l'existence de ces minimums.

B - HCl-GAZ RARES

L'expression de l'énergie potentielle d'interaction entre une molécule de HCl et une molécule de gaz rare est plus simple que dans les cas précédents du fait que cette dernière ne possède ni moment électrostatique ni anisotropie de polarisabilité : seuls subsistent les énergies d'induction, de dispersion et d'échange avec des formulations simplifiées.

1 - HCl-Argon

Le minimum absolu de l'énergie potentielle a lieu pour $\theta_{\text{HCl}} = 0^\circ$ et $R = 3,84 \text{ \AA}$. La valeur de l'énergie $V_{\text{MIN.ABS}} = - 384 \cdot 10^{-16}$ erg est nettement plus faible en valeur absolue que dans le cas HCl-hydracide. D'autre part, il existe un minimum relatif pour $\theta_{\text{HCl}} = 126^\circ$ et $R = 3,72 \text{ \AA}$, l'énergie valant alors $V_{\text{MIN.REL.}} = - 312 \cdot 10^{-16}$ erg. Le maximum relatif séparant les deux minimums vaut $- 266 \cdot 10^{-16}$ erg.

2 - HCl-Krypton

Comme dans le cas précédent, nous avons un minimum absolu et un minimum relatif de l'énergie d'interaction. Ils ont lieu pour :

$$- R = 3,88 \text{ \AA} , \theta_{\text{HCl}} = 0^\circ \text{ avec } V_{\text{MIN.ABS.}} = - 473 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

$$- R = 3,78 \text{ \AA} , \theta_{\text{HCl}} = 126^\circ \text{ avec } V_{\text{MIN.REL.}} = - 378 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

Le maximum relatif entre ces deux minimums a pour valeur : $- 324 \cdot 10^{-16}$ erg

3 - HCl-Xénon

Les positions du minimum absolu et du minimum relatif sont alors respectivement :

$$- R = 4,16 \text{ \AA} , \theta_{\text{HCl}} = 0^\circ \text{ avec } V_{\text{MIN.ABS.}} = - 523 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

$$- R = 4,05 \text{ \AA} , \theta_{\text{HCl}} = 126^\circ \text{ avec } V_{\text{MIN.REL.}} = - 423 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

Le maximum relatif situé entre les deux minimums vaut $- 365 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$

Dans le cas des couples HCl-gaz rare, nous constatons l'existence en plus du minimum absolu, d'un minimum relatif de l'énergie potentielle d'interaction.

III - CONFIGURATIONS D'EQUILIBRE

Lorsque deux molécules forment un complexe moléculaire (ou un dimère lorsqu'elles sont identiques) leur configuration d'équilibre va être déterminée par la valeur des paramètres de position correspondant au minimum de l'énergie effective du couple de molécules étudié. Cette énergie effective est égale à la somme de l'énergie potentielle d'interaction et de l'énergie de rotation du complexe. Nous avons donné au chapitre précédent (paragraphe I-C-1-4°) l'expression de cette énergie de rotation dans l'hypothèse où l'ensemble des deux molécules est supposé former une paire rigide ; cette hypothèse est justifiée par le fait que l'énergie cinétique moyenne de rotation ($340 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$) est beaucoup plus faible que celle du puits de potentiel d'orientation ($1480 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$)

$$E_{\text{ROT}} = \frac{B + C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B + C}{2} \right) K^2$$

Les expressions de A, B et C sont les mêmes que celles indiquées alors en faisant $\psi_1 = 0$, $\psi_2 = \phi$ et $R = R_e$.

A - CONFIGURATIONS D'EQUILIBRE DU COUPLE HCl-HCl

Nous avons calculé l'énergie effective du couple de molécules HCl-HCl en prenant trois valeurs particulières de l'énergie de rotation respectivement égale à $\frac{1}{2} kT$, kT et $\frac{3}{2} kT$ (pour $T=166^\circ K$) lorsque $R = 3,46 \text{ \AA}$, ceci correspond à des valeurs de J égales à 27, 38 et 47 pour $K=0$.

Nous constatons que la position des deux minimums absolu et relatif de l'énergie effective correspond aux mêmes valeurs des paramètres θ_1, θ_2 et ϕ que celles déterminées aux minimums de l'énergie potentielle, la valeur R augmentant légèrement. Ainsi pour une énergie de rotation correspondant à $J=47$ la valeur de R_e est $3,49 \text{ \AA}$ (au lieu de $3,46 \text{ \AA}$). Pour chaque valeur de R et à J fixé l'énergie effective présente un minimum caractérisé par les valeurs des angles θ_1 , θ_2 et ϕ : nous avons tracé sur la *figure 38* la courbe représentative de l'évolution de ces minimums en fonction de R pour deux valeurs de J (0 et 47). (Nous n'avons pas tracé la courbe pour $R < 3,25 \text{ \AA}$ car, pour tenir compte des valeurs du minimum relatif, il aurait alors été nécessaire de tracer la courbe dans un espace à plusieurs dimensions pour représenter complètement le phénomène). Pour $J=47$, l'énergie effective est nulle pour $R = 7,5 \text{ \AA}$ (les valeurs correspondantes pour $J=38$ et $J=27$ sont $R = 9,30 \text{ \AA}$ et $R \approx 11 \text{ \AA}$). Il peut donc exister des dimères stables au sens de D. STROGRYN et J.O. HIRSCHFELDER ($E_{\text{eff}} < 0$) (30).

En conclusion, les dimères $(\text{HCl})_2$ vont avoir deux configurations possibles : une quasiment orthogonale (en "T"), l'autre antiparallèle qui sont représentées dans le *tableau IX*.

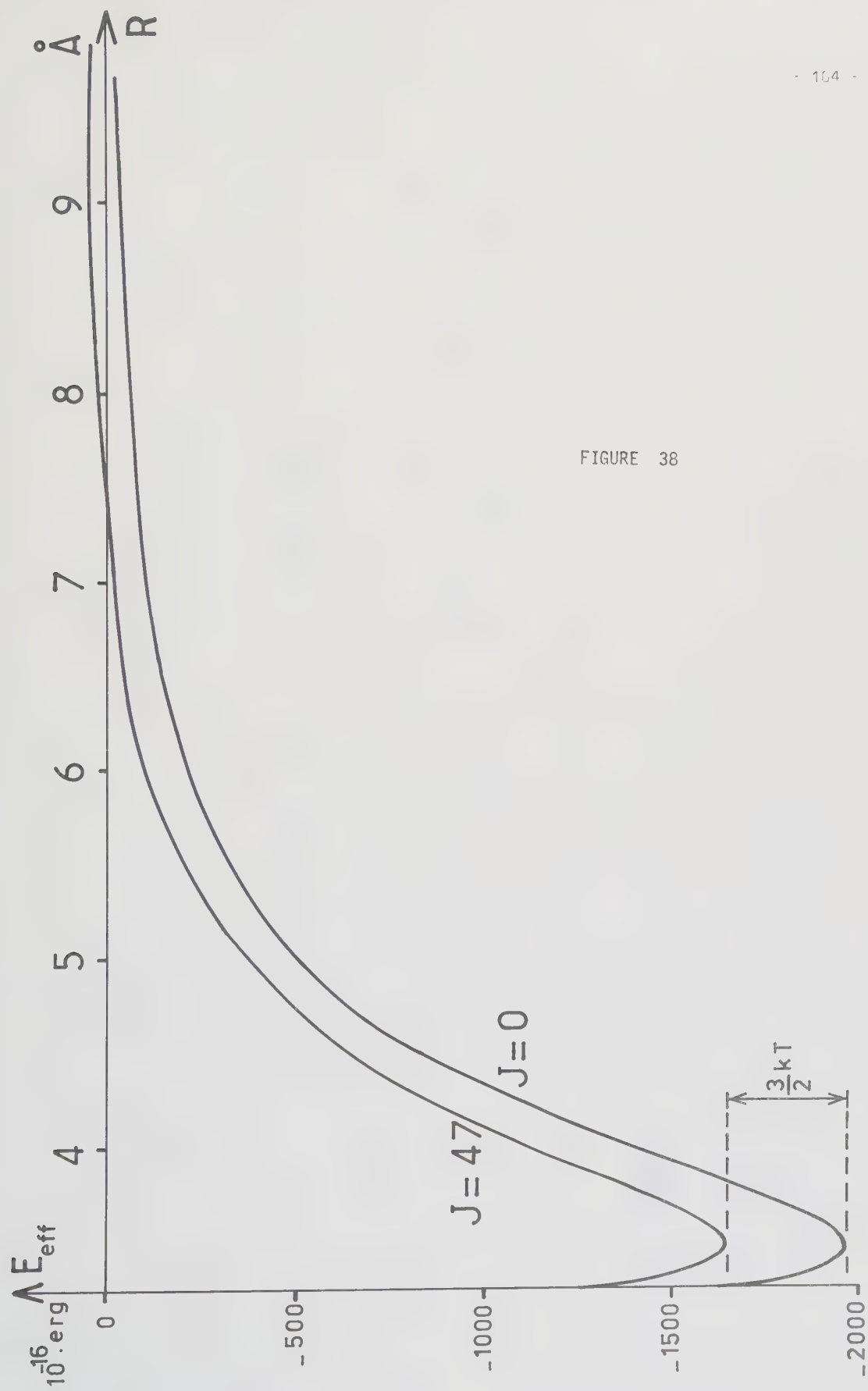
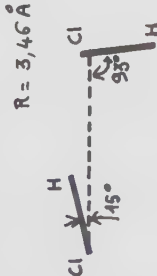
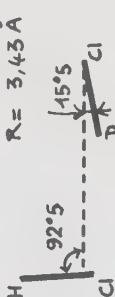
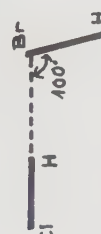
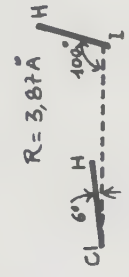
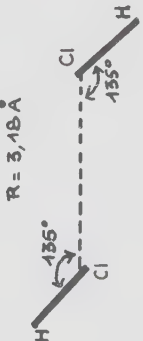
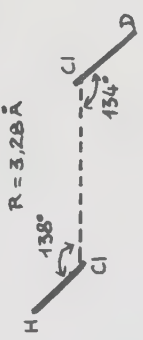
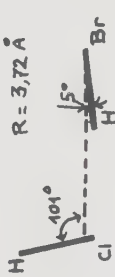
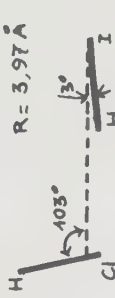


FIGURE 38

TABLEAU IX

HCl - HCl	HCl - DCI	HCl-HBr et HCl-DBr	HCl - HI
 $R = 3,46 \text{ \AA}$ 145°	 $R = 3,43 \text{ \AA}$ $92^\circ 5'$	 $R = 3,68 \text{ \AA}$ 100°	 $R = 3,87 \text{ \AA}$ 100°
 $R = 3,46 \text{ \AA}$ 135°	 $R = 3,28 \text{ \AA}$ 138°	 $R = 3,72 \text{ \AA}$ 101°	 $R = 3,97 \text{ \AA}$ 103°

Positions d'équilibre des couples HCl-HCl, HCl-DCI, HCl-HBr, HCl-DBr, HCl-HI obtenues en déterminant les minimums de l'énergie d'interaction.

B - CONFIGURATION D'EQUILIBRE DES AUTRES COUPLES HCL-HYDRACIDE

Comme dans le cas du dimère $(\text{HCl})_2$, l'étude de l'énergie effective des couples HCl-DCl , HCl-HBr , HCl-DBr et HCl-HI nous a permis de vérifier que les configurations d'équilibre des différents complexes moléculaires correspondaient aux valeurs des paramètres R , θ_1 , θ_2 et ϕ déterminant les minimums de l'énergie potentielle d'interaction.

Les complexes moléculaires HCl-DCl , comme dans le cas des dimères $(\text{HCl})_2$, vont donc pouvoir exister dans deux types possibles de configurations d'équilibre : les unes quasiment orthogonales (ou en "T"), les autres quasiment "antiparallèle".

Quant aux complexes moléculaires HCl-HBr , HCl-DBr et HCl-HI , ils vont avoir un seul type de configuration d'équilibre possible : la configuration quasiment orthogonale (ou en "T").

Dans le *tableau IX*, nous avons reporté schématiquement les résultats relatifs à ces configurations d'équilibre.

C - CONFIGURATION D'EQUILIBRE DES COUPLES HCL-GAZ RARE

Malgré le fait que le minimum de l'énergie potentielle soit en valeur absolue plus faible que dans le cas de HCl-hydracides il existe, comme le confirme l'expérience, des complexes moléculaires HCl-Argon , HCl-Krypton et HCl-Xénon .

Toutefois les configurations d'équilibre les plus probables ne correspondent plus aux valeurs de θ et de R déterminant le minimum absolu de l'énergie potentielle que nous avons indiquées précédemment. En effet dans le cas de ces complexes moléculaires (et contrairement à ce qui a lieu pour les dimères $(HCl)_2$ et les complexes moléculaires HCl -Hydracide) l'énergie moyenne de rotation devient du même ordre de grandeur que l'amplitude du puits de potentiel d'orientation.

S. NOVICK (17) qui a observé un spectre microonde, qu'il a attribué à des complexes moléculaires HCl -Argon présents dans des jets moléculaires, a proposé récemment une configuration pour ce complexe : il a calculé une distance entre les centres de masse des deux molécules égale à $3,851 \overset{O}{\text{\AA}}$: ce qui est très voisin de la valeur de $3,84 \overset{O}{\text{\AA}}$ que nous donne le calcul du minimum absolu de l'énergie du complexe moléculaire. Il a en outre calculé que l'angle $Ar-Cl-H$ était égal à $41^\circ 5$. Il n'a toutefois pas proposé d'explication concernant la valeur de cet angle. Mais, si l'on tient compte de l'énergie cinétique de rotation, un tel résultat pourrait être justifié. Ceci résulte du fait que les niveaux excités de la molécule de HCl peuvent être occupés. Il en résulte alors que la valeur quadratique moyenne de l'angle d'équilibre va être différente de zéro.

IV - DEPLACEMENTS DE LA VIBRATION DU HCl

Considérons deux molécules 1 et 2 en interaction. L'équation aux valeurs propres de Schrödinger déterminant l'énergie de vibration de ces molécules en interaction s'écrit :

$$H \psi_{ij} = E_{ij} \psi_{ij}$$

Soit V_{12} le potentiel d'interaction entre ces deux molécules dont le développement en fonction de la variable de position $\eta = \frac{r - r_e}{r}$ est, au voisinage de la position d'équilibre de chaque molécule :

$$V_{12} = V_{12}^{(0)} + \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_1} \eta_1 + \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_2} \eta_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{12}}{\partial \eta_1^2} \eta_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{12}}{\partial \eta_2^2} \eta_2^2 + \frac{\partial^2 V_{12}}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \eta_1 \eta_2 + \dots$$

L'hamiltonien total s'écrit :

$$H = H_1 + H_2 = V_{12}^{(0)} + \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_1} \eta_1 + \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_2} \eta_2 + \dots$$

- avec H_1 et H_2 hamiltoniens relatifs aux oscillateurs auxquels les deux molécules 1 et 2 sont assimilées.

- $V_{12}^{(0)}$ est constant lorsque les paramètres R , θ_1 , θ_2 et ϕ dans l'expression de V_{12} sont fixés.

A - CAS DU DIMERE $(HCl)_2$

Dans le cas de deux oscillateurs identiques le niveau correspondant au nombre quantique vibrationnel $v=1$ est doublement dégénéré en l'absence du potentiel d'interaction V_{12} . Un calcul de perturbation à l'ordre 1, entraîne la levée de dégénérescence de ce niveau lorsque

$\frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_1} \neq \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_2}$. Cette levée de dégénérescence implique l'existence de deux

bandes relatives à la transition entre les niveaux attachés aux nombres quantiques $v=0$ et $v=1$. Le centre de chacune de ces bandes se trouve déplacé

par rapport au centre de la bande de vibration fondamentale de la molécule isolée de HCl, respectivement de la quantité suivante (exprimée en unité de nombre d'onde) :

$$\Delta_1 = \frac{1}{hc} \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_1} (<1|\eta|1> - <0|\eta|0>)$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{hc} \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_2} (<1|\eta|1> - <0|\eta|0>)$$

$<1|\eta|1>$ et $<0|\eta|0>$ sont les éléments de matrice diagonaux de η relatifs au niveau fondamental et excité de l'oscillateur HCl considéré comme anharmonique.

Mais C. GIRARDET (19) a montré que dans le cas $\frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_1} \neq \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_2}$ pour le dimère de HCl le dédoublement restait faible et qu'il était nécessaire même dans ce cas, pour rendre compte de l'expérience, d'effectuer un calcul de perturbation à l'ordre 2. Ce calcul s'effectue alors en supposant qu'à l'ordre 1 la dégénérescence n'est pas levée et en prenant alors pour H_1 et H_2 les hamiltoniens de l'oscillateur harmonique. On obtient alors la distance δ séparant les niveaux correspondant à $v=1$, c'est-à-dire aussi la distance séparant les deux bandes déplacées par rapport au centre de la bande de vibration fondamentale de HCl isolé :

$$\delta = \frac{2}{hc} \frac{\partial^2 V_{12}}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} (<0|\eta|1>)^2$$

$<0|\eta|1>$ étant un élément de matrice relatif à l'oscillateur harmonique.

B - CAS DES COMPLEXES MOLECULAIRES HCl-AUTRE GAZ

Dans ce cas il n'y a pas dégénérescence du niveau vibrationnel $v=1$. Le calcul de perturbation à l'ordre 1 nous permet alors de calculer le déplacement de la vibration correspondant à une transition entre les niveau $v=0$ et $v=1$.

$$\Delta = \frac{1}{hc} \frac{\partial V_{12}}{\partial \eta_1} (\langle 1 | \eta | 1 \rangle - \langle 0 | \eta | 0 \rangle)$$

η_1 étant relatif à la molécule de HCl (nous ne nous intéressons qu'au déplacement de la bande de vibration du HCl).

V - APPLICATIONS DES FORMULES DE DEPLACEMENT

L'application des formules que nous venons de donner nécessite, en particulier, la connaissance des dérivées par rapport à η_1 et η_2 du potentiel V_{12} ; et comme dans une configuration d'équilibre les valeurs R , θ_1 , θ_2 et ϕ sont fixées, seules les dérivées des différents paramètres moléculaires de HCl doivent être connues puisque nous nous intéressons seulement à des déplacements par rapport à la vibration fondamentale de cette molécule.

Les dérivées par rapport à η des moments dipolaire et quadripolaire de HCl ont été calculées (31) dans le cadre de l'étude des collisions entre molécules de HCl (nous appellerons les valeurs obtenues dans ce cas "valeurs gaz") et dans l'étude des dimères de HCl en matrice solide (32,33) (nous les appellerons alors "valeurs matrice solide"). Nous donnons ces valeurs dans le tableau ci-dessous.

	valeurs gaz	valeurs matrice solide
$\frac{\partial \mu}{\partial \eta}$ en D	1,22	2,16
$\frac{\partial Q}{\partial \eta}$ en D.Å ²	5,76	12,7

La dérivée du moment octopolaire de HCl n'est pas connue. La dérivée de la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ a été déterminée pour HCl en phase gazeuse par E.T. STRANSBURY (34) : nous l'utiliserons aussi avec les "valeurs matrice solide".

Cette quantité $\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial \eta} = 1,524 \text{ Å}^3$ permet de calculer les dérivées des coefficients C_6 et $4\epsilon\sigma_o^{12}$ apparaissant respectivement dans l'expression de l'énergie de dispersion et celle de l'énergie d'échange (*tableau VII*) en utilisant les formules données par C. GIRARDET (33).

$$\frac{\partial C_6}{\partial \eta} = \frac{C_6}{\bar{\alpha}} \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial \eta} \quad \text{et} \quad \frac{\partial (4\epsilon\sigma_o^{12})}{\partial \eta} = \frac{4\epsilon\sigma_o^{12}}{\bar{\alpha}} \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial \eta} y$$

y étant pris égal à 1,5 (35,33).

Nous avons ainsi pu calculer ces dérivées dans le cas des couples HCl-HBr et HCl-HI. Les résultats obtenus, ainsi que ceux relatifs au couple HCl-HCl (33), sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

	HCl-HCl	HCl-HBr	HCl-HI
$\frac{\partial C_6}{\partial \eta}$	$1,486 \cdot 10^{-10}$	$2,034 \cdot 10^{-10}$	$2,808 \cdot 10^{-10}$
$\frac{\partial (4\epsilon\sigma_o^{12})}{\partial \eta}$	$2,876 \cdot 10^{-7}$	$5,609 \cdot 10^{-7}$	$1,081 \cdot 10^{-6}$
$\frac{\partial^2 C_6}{\partial \eta_1 \partial \eta_2}$	85,5	-	-
$\frac{\partial^2 (4\epsilon\sigma_o^{12})}{\partial \eta_1 \partial \eta_2}$	$166,7 \cdot 10^{-3}$	-	-

D'autre part les éléments de matrice diagonaux de HCl considéré comme oscillateur anharmonique, et dont les valeurs sont nécessaires au calcul de perturbation à l'ordre 1 sont :

$$\langle 0 | \eta | 0 \rangle = 1,15 \cdot 10^{-2}$$

$$\langle 1 | \eta | 1 \rangle = 3,34 \cdot 10^{-2}$$

Et l'élément $\langle 0 | \eta | 1 \rangle$ de HCl considéré comme un oscillateur harmonique et dont la valeur est nécessaire au calcul de perturbation à l'ordre 2, est (36) :

$$\langle 0 | \eta | 1 \rangle = 0,06$$

A - APPLICATION AU DIMERE (HCL)₂

1 - Déplacements de la vibration de HCl dans le cas de la configuration "orthogonale" et comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous avons calculé les déplacements de la bande fondamentale de HCl associé en effectuant un calcul de perturbation à l'ordre 1, pour les "valeurs gaz" et les "valeurs matrice solide". Au minimum absolu de l'énergie (pour $R=3,46 \text{ \AA}$) le dédoublement de la bande fondamentale est de 3 cm^{-1} . Nous donnons dans le tableau ci-dessous, les déplacements moyens par rapport à HCl isolé en fonction de R (θ_1 , θ_2 et ϕ ayant les valeurs correspondant à ce minimum absolu).

R en $\text{\AA}$	valeurs gaz	valeurs matrice solide
3,40	- 20,2	- 51,6
3,46	- 20,5	- 48,9
3,50	- 20,4	- 47,3
3,60	- 19,8	- 43,3
3,70	- 18,7	- 39,5
3,75	- 18,2	- 37,4
3,80	- 17,3	- 35,6
3,90	- 16,0	- 32,1

Comme nous sommes en présence d'un couple de molécules identiques, il existe un dédoublement des bandes de vibration du dimère (HCl)₂ et que nous avons obtenu par un calcul de perturbation à l'ordre 2. Nous avons trouvé pour $R = 3,46 \text{ \AA}$ une distance entre les deux bandes

$\delta = 47 \text{ cm}^{-1}$ et pour $R = 3,75 \text{ \AA}$ une valeur $\delta' = 33 \text{ cm}^{-1}$ (les dérivées des moments électrostatiques ayant les "valeurs matrice solide").

Comparons ces résultats avec ceux obtenus expérimentalement. Nous avons bien observé deux bandes que nous avons attribuées au dimère $(\text{HCl})_2$ "orthogonal" ayant une distance d'équilibre moyenne de $R = 3,75 \text{ \AA}$: elles sont centrées approximativement à 2861 cm^{-1} (valeur moyenne entre les deux extrémités de la bande s'étendant de 2875 à 2847 cm^{-1}) et 2834 cm^{-1} . Leur déplacement moyen par rapport au centre de la vibration fondamentale de HCl est donc environ -37 cm^{-1} et leur distance moyenne 27 cm^{-1} . Les résultats obtenus par le calcul en utilisant les "valeurs gaz" sont nettement trop faibles, tandis que les résultats au minimum absolu ($R = 3,46 \text{ \AA}$) en utilisant les "valeurs matrice solide" sont trop forts. Cependant pour $R = 3,75 \text{ \AA}$ (valeur de R correspondant à la distance d'équilibre du dimère "orthogonal" déterminée expérimentalement) les calculs effectués avec les "valeurs matrice solide" donnent des résultats nettement plus en accord avec l'expérience : le déplacement calculé est de $-37,4 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de -37 cm^{-1} et la distance entre bandes est de 33 cm^{-1} au lieu de 27 cm^{-1} . Ces résultats montrent que la valeur d'équilibre R_e du dimère $(\text{HCl})_2$ déterminée par le calcul est trop faible. Ceci est sans doute dû à une connaissance imparfaite de l'énergie d'échange qui est vraisemblablement minimisée (29).

En tenant compte de cette dernière remarque, les résultats obtenus à partir de l'énergie intermoléculaire entre deux molécules de HCl en utilisant les "valeurs matrice solide" rendent compte des résultats expérimentaux concernant le dimère $(\text{HCl})_2$ de configuration orthogonale.

2 - Déplacement de la vibration de HCl dans le cas de la configuration "antiparallèle" et comparaison avec les résultats expérimentaux

En effectuant un calcul de perturbation à l'ordre 1, nous avons calculé le déplacement moyen de la bande de vibration de HCl dans trois cas : d'abord en utilisant les "valeurs gaz", puis avec les "valeurs matrice solide" et enfin avec ces mêmes "valeurs matrice solide" mais en tenant compte du terme d'interaction quadrupôle-octopôle car nous avons montré lors du calcul de la configuration d'équilibre, l'importance du moment octopolaire de HCl. Mais tous les résultats ne peuvent être qu'indicatifs du fait que nous ne connaissons pas la valeur de la dérivée de ce moment octopolaire. Nous avons regroupé les résultats essentiels de ces calculs dans le *tableau X* pour différentes valeurs de R et pour des valeurs $\theta_1 = \theta_2$ allant de 115° à 135° : les résultats montrent que le déplacement par rapport à la vibration de HCl est de l'ordre de quelques cm^{-1} vers les courts nombres d'onde. Il ne nous a pas semblé utile vu les approximations déjà faites de faire un calcul de perturbation à l'ordre 2 pour calculer le dédoublement de cette bande.

Expérimentalement, nous avons enregistré une seule bande déplacée de $+ 4,6 \text{ cm}^{-1}$. Nous n'avons pas observé de dédoublement. On peut seulement conclure que l'ordre de grandeur du déplacement calculé est satisfaisant.

B - APPLICATION AU COMPLEXE HCl-DCI

1 - Déplacement de la vibration dans le cas de la configuration "orthogonale" et comparaison avec les résultats expérimentaux

Les deux molécules en interaction étant différentes il n'y a pas de dégénérescence du niveau vibrationnel $v=1$. Il n'y a donc qu'une seule bande de vibration dont le déplacement est obtenu par un calcul

Déplacements moyens de la bande de vibration de $(\text{HCl})_2$ dans le cas de la configuration "antiparallèle"

R en Å	$\theta_1 = \theta_2$ en degrés	VALEURS GAZ	VALEURS MATRICE SOLIDE	
				+ terme in- teraction quadrupôle- octopôle
3,20	115	+ 7,3	+ 13,0	- 2,6
	120	+ 0,1	- 0,8	- 5,3
	125	- 6,3	- 13,0	- 7,9
	130	- 11,2	- 20,0	- 6,9
	135	- 13,8	- 26,0	- 4,0
3,30	115	+ 4,4	+ 9,6	- 2,0
	120	- 1,5	- 2,0	- 6,4
	125	- 6,8	- 12,3	- 8,1
	130	- 10,8	- 19,9	- 7,4
	135	- 13,0	- 23,4	- 5,1
3,40	115	+ 2,6	+ 7,3	- 2,4
	120	- 2,3	- 2,5	- 6,2
	125	- 6,8	- 11,3	- 7,8
	130	- 10,1	- 17,7	- 5,8
	135	- 12,0	- 20,8	- 5,5
3,50	115	+ 1,4	+ 5,7	- 2,4
	120	- 2,7	- 2,6	- 5,7
	125	- 6,4	- 10,1	- 7,1
	130	- 9,3	- 15,7	- 6,9
	135	- 10,9	- 18,4	- 5,5
3,60	115	- 0,0	+ 4,7	- 2,2
	120	- 2,1	- 2,5	- 5,1
	125	- 4,2	- 8,9	- 6,4
	130	- 5,8	- 13,7	- 6,4
	135	- 6,7	- 16,2	- 5,3

de perturbation à l'ordre 1. Nous avons indiqué que, dans le cas du complexe moléculaire HCl-DCl , il y avait deux minimums de l'énergie potentielle correspondant à des configurations voisines respectivement pour $R = 3,46 \text{ \AA}$ et $R = 3,43 \text{ \AA}$: les résultats montrent que les déplacements obtenus pour ces deux formes sont très voisins et ne diffèrent que d'une quantité inférieure à 5 cm^{-1} . Nous avons calculé les déplacements pour les "valeurs gaz", pour $R = 3,43 \text{ \AA}$ on trouve un déplacement d'environ -21 cm^{-1} . Pour les "valeurs matrice solide" le déplacement calculé pour le premier minimum qui correspond à $R = 3,43 \text{ \AA}$ est $-52,5 \text{ cm}^{-1}$ et pour le deuxième minimum qui correspond à $R = 3,46 \text{ \AA}$ on obtient $-47,7 \text{ cm}^{-1}$.

Expérimentalement, nous avons observé une seule bande du complexe HCl-DCl , étendue et mal résolue, attribuée à la configuration "orthogonale" ; son centre est situé à environ 2853 cm^{-1} ce qui équivaut à un déplacement de -32 cm^{-1} . Nous n'avons pas proposé de distance d'équilibre pour ce complexe mais il est très probable que celle-ci soit très voisine de celle du dimère $(\text{HCl})_2$ de forme orthogonale ($\approx 3,75 \text{ \AA}$). Les calculs effectués avec les "valeurs matrice solide" semblent rendre mieux compte de la position de la bande : le calcul effectué pour $R = 3,87 \text{ \AA}$ indique un déplacement de -32 cm^{-1} .

On peut donc estimer que, compte tenu de ce que l'énergie d'échange est minimisée, l'accord est satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques.

2 - Déplacement de la vibration dans le cas de la configuration "antiparallèle"

Dans cette configuration il ne va exister qu'une seule bande de vibration dont un calcul de perturbation à l'ordre 1 va nous donner la position. En menant les calculs de la même manière que dans le cas du dimère $(\text{HCl})_2$ "antiparallèle" on obtient des déplacements du même

ordre de grandeur que ceux donnés dans le *tableau X* ; c'est-à-dire de quelques cm^{-1} vers les courts nombres d'onde.

Expérimentalement, nous avons aussi observé une seule bande déplacée de $-1,2 \text{ cm}^{-1}$. L'accord entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux est meilleur dans ce cas du complexe "antiparallèle" HCl-DCl que dans le cas du dimère "antiparallèle" $(\text{HCl})_2$.

C - APPLICATION AUX COMPLEXES HCl-HBr et HCl-HI

Les déplacements des bandes de vibration des complexes moléculaires HCl-HBr , HCl-DBr et HCl-HI vont être obtenus par un calcul de perturbation à l'ordre 1. Les résultats obtenus pour des valeurs de R autour du premier minimum absolu de l'énergie (θ_1 , θ_2 et ϕ étant les angles relatifs à ce minimum) sont les suivants :

	R en Å	valeurs gaz	valeurs matrice solide
HCl-HBr et HCl-DBr	3,60	- 17,5	- 43,4
	3,70	- 17,8	- 40,3
	3,80	- 17,3	- 37
HCl-HI	3,80	- 17,6	- 43,2
	3,90	- 17,8	- 40,3
	4	- 15,3	- 37,0

Les résultats relatifs au deuxième minimum et qui correspondent à une configuration voisine de celle relative au premier minimum indiquent des déplacements plus faibles.

Expérimentalement, nous avons observé une bande de vibration du complexe HCl-HBr (et du complexe HCl-DBr) déplacée de $- 50 \text{ cm}^{-1}$ et une bande du complexe HCl-HI déplacée de $- 56 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats calculés avec les "valeurs matrice solide" semblent donc faibles par rapport aux déplacements mesurés, ceux obtenus avec les "valeurs gaz" étant nettement insuffisants.

Les déplacements calculés pour le deuxième minimum absolu indiquent que les bandes correspondantes, si toutefois elles existent, seraient masquées par la raie rovibrationnelle P_2 ou le spectre du dimère $(\text{HCl})_2$.

VI - CONCLUSION

Les résultats obtenus à partir de l'énergie d'interaction entre deux molécules ainsi que ceux relatifs aux positions en nombre d'onde des bandes conduisent, pour le dimère $(\text{HCl})_2$ et les complexes moléculaires HCl-DCI, HCl-HBr, HCl-DBr et HCl-HI, à des modèles qui confirment et précisent ceux que nous avaient suggérés l'expérience et que nous avons définis au chapitre précédent. Il faut remarquer toutefois que les valeurs des angles que font entre elles les molécules correspondent à des minimums d'énergie peu accentués. Il convient donc de considérer ces valeurs d'angles calculées comme des valeurs moyennes. Par ailleurs nous n'avons pas donné de résultats calculés concernant les positions des bandes induites dans les mélanges HCl-gaz rares car la complexité et l'irrégularité des spectres obtenus rend illusoire actuellement toute comparaison avec les résultats expérimentaux.

CONCLUSION

En vue d'étudier les bandes induites entre 2775 et 3000 cm^{-1} dans le HCl pur ou mélangé à divers gaz (DCl, HBr, DBr, HI, Ar, Kr et Xe), nous avons été amené à monter un spectromètre à très haute résolution et de grande luminosité du type SISAM et à réaliser une cuve d'absorption basse température. Nous avons enregistré un grand nombre de bandes induites. L'étude de ces bandes nous a permis d'en attribuer l'origine à des complexes moléculaires : c'est ainsi que les dimères $(\text{HCl})_2$ et les complexes moléculaires HCl-DCl, HCl-HBr, HCl-DBr, HCl-HI, HCl-Ar, HCl-Kr et HCl-Xe ont pu être mis en évidence. Nous avons alors proposé pour $(\text{HCl})_2$ et HCl-DCl deux configurations, l'une orthogonale, l'autre anti-parallèle et pour HCl-HBr, HCl-DBr et HCl-HI une configuration orthogonale. Les calculs effectués à partir de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules nous ont permis de confirmer et de préciser ces configurations. Les positions calculées des bandes induites sont en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Les résultats concernant les complexes moléculaires HCl-Ar, HCl-Kr et HCl-Xe sont toutefois moins complets et moins précis que ceux concernant les autres complexes, de sorte que l'interprétation de ces résultats, en particulier l'origine des bandes induites, s'avère actuellement extrêmement délicate.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. VU : Thèse, Paris, 1960
- (2) D.H. RANK, B.S. RAO et T.A. WIGGINS : J. Chem. Phys. 37, 2511, 1962.
- (3) D.H. RANK, P. SITARAM, W.A. GLICKMAN et T.A. WIGGINS : J. Chem. Phys. 39, 2673, 1963.
- (4) D.H. RANK, W.A. GLICKMAN et T.A. WIGGINS : J. Chem. Phys. 43, 1304, 1965.
- (5) S. BRATOŽ : Thèse, Paris, 1965.
- (6) S. BRATOŽ et M.L. MARTIN : J. Chem. Phys. 42, 1051, 1965.
- (7) M.R. ATWOOD, H. VU et B. VODAR : Spectrochim. Acta 23A, 553, 1967.
- (8) M.R. ATWOOD : Thèse, Paris, 1968.
- (9) P. CONNES : Thèse, Paris, 1958.
- (10) G. GRANER : Thèse, Paris, 1965.
- (11) J. VERGES : Thèse, Paris, 1969.
- (12) J. DUPRE : Thèse 3ème Cycle, Paris, 1971.
- (13) J. DUPRE, P. PINSON, C. MEYER et P. BARCHEWITZ : App. Opt 10, 1177, 1971.
- (14) K.N. RAO, C.J. HUMPHREYS et D.H. RANK : "Wavelength standards in the I.R." Acad. Press New York, 1966.
- (15) J. DELTOUR : Infrared Phys. 9, 125, 1969.
- (16) H.L. WELSH : International Review of Science, Spectry, Phys. Chem. 1, Butterworths Université Park Press, 3, 1972.

- (17) S.E. NOVICK, P. DAVIES, T. DYKE et W. KLEMPERER : J. Amer. Chem. Soc. 95, 8547, 1973.
- S.E. NOVICK, P. DAVIES, S.J. HARRIS et W. KLEMPERER : J. Chem. Phys. 59, 2273, 1973.
- J.R. DYKE, G.R. TOMASEVITCH, W. KLEMPERER et W.E. FALCONER : J. Chem. Phys. 57, 2277, 1972
- (18) L. MANNICK, J.C. STRYLAND et H.L. WELSH : Canad. J. Phys. 49, 3056, 1971.
- (19) C. GIRARDET : Thèse, Besançon, 1972.
- (20) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD : "Molecular Theory of gases and liquids", J. Wiley and Son, New York, 1964.
- (21) A.D. BUCKINGHAM : Adv. Chem. Phys. 12, 107, 1967.
- (22) D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY : J. Chem. Phys. 51, 2192, 1969.
- (23) P. VARANASI : note non publiée, 1973.
- (24) C. GIRARDET et D. ROBERT : J. Mol. Struct. 7, 31, 1971.
- (25) C. GIRARDET et D. ROBERT : J. Chem. Phys. 58, 4110, 1973.
- (26) G. YAMAMOTO et M. HIRONO : J.Q.R.S.T. 11, 1537, 1971.
- (27) J.P. BOUANICH et C. BRODBECK : J.Q.R.S.T. 14, 141, 1974.
- (28) D. ROBERT, C. GIRARDET et L. GALATRY : Chem. Phys. Lett. 3, 102, 1973.
- (29) D. ROBERT : Communication privée
- (30) D.E. STOGRYN et J.O. HIRSCHFELDER : J. Chem. Phys. 31, 1531, 1959.
- (31) S.S. PENNER et D. WEBER : J. Chem. Phys. 21, 649, 1953.

- (32) J.M.P.J. VERSTEGEN, H. GOLDRING, S. KIMEL et B. KATZ : J. Chem. Phys. 44, 3216, 1966.

- (33) C. GIRARDET et D. ROBERT : J. Chem. Phys. 59, 5020, 1973.

- (34) E.J. STRANSBURY, M.F. CRAWFORD et H.L. WELSH : Canad. J. Phys. 31, 954, 1953.

- (35) H. FRIEDMAN et S. KIMEL : J. Chem. Phys. 43, 3925, 1965.

- (36) P. BARCHEWITZ "Spectroscopie Atomique et Moléculaire", Masson et Cie, Tome II, Paris, 1971.

VU :

Le Président de la Thèse

S. ROBIN

VU :

Le Directeur de Thèse

C. HAEUSLER

VU ET APPROUVE

RENNES, le 29 Mars 1974

Le Directeur de l'U.E.R.

"Structure et Propriétés de la Matière",

J. MEINNEL

VU et PERMIS D'IMPRIMER N° 139A

RENNES, le 19 Avril 1974

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD

